

Prozessentwicklung zum Chemischen Vorspannen dünner Gläser

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität
Jena

von Dipl.-Ing. Marek Patschger

geboren am 07.11.1984 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Rüssel
2. Prof. Dr. Edda Rädlein

Tag der öffentlichen Verteidigung: 20.06.2014

Meinen lieben Eltern.

„Alle Gedanken verlieren ein gut Teil, wenn sie erst durch Tinte gezogen werden müssen.“

aus einem Brief von Ernst Abbe an Otto Schott, 20.11.1881

Inhalt

1 Motivation und Zielstellung	1
2 Wissenschaftliche Grundlagen zum chemischen Vorspannen von Glas unterhalb des Transformationsbereiches	4
2.1 Zur Diskrepanz zwischen der theoretischen Festigkeit glasiger Werkstoffe und der Gebrauchsfestigkeit eines Werkstückes aus Glas	4
2.1.1 Struktureller Aufbau und Festigkeit des verwendeten Glases	4
2.1.2 Ursachen für die große Diskrepanz der Festigkeitswerte	8
2.2 Das Prinzip des chemischen Vorspannens unterhalb des Transformationsbereiches und damit verbundene Eigenschaftsänderungen	11
2.2.1 Festkörperdiffusion	13
2.2.2 Interdiffusion	14
2.2.3 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	15
2.2.4 Mechanische Spannungen	17
2.2.5 Makroskopische Eigenschaftsänderungen des Glases	20
2.3 Nachweis der Eigenschaftsänderungen	21
2.3.1 Festigkeitssteigerung	21
2.3.2 Kalium-Natrium-Ionenaustausch	24
2.3.3 Mechanische Spannungen	27
2.3.4 Mikrohärte	31
3 Der Stand der Technik und Überlegungen zur Prozessoptimierung	35
3.1 Das mehrstündige Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze (Stand der Technik)	35
3.2 Wesentliche technologische Nachteile am Stand der Technik	37
3.2.1 Die Nutzung einer großvolumigen Salzschemelze für viele Eintauchvorgänge	37
3.2.2 Die diskontinuierliche Prozessführung	39
3.3 Überlegungen zur Prozessoptimierung	41

3.3.1	Die Verwendung flüssiger Salze	43
3.3.2	Die Verwendung fester Salze	45
3.3.3	Die Verwendung einer Kombination aus festen und flüssigen Salzen	45
3.3.4	Die Auswahl eines Beschichtungsverfahrens	46
3.4	Ein erster konzeptioneller Entwurf des zu entwickelnden Prozesses	52
4	Die erste Umsetzung des Prozesskonzeptes	54
4.1	Die experimentelle Überprüfung grundlegender Annahmen bezüglich der Salzzusammensetzung	54
4.1.1	Experimentelles Vorgehen	55
4.1.2	Ergebnisse und Auswertung	60
4.2	Ein erstes Screening für den Sprühprozess	63
4.2.1	Die Zielgrößen	66
4.2.2	Die Faktoren	68
4.2.3	Die Faktorstufen	69
4.2.4	Der Versuchsplan	79
4.2.5	Experimentelles Vorgehen	79
4.2.6	Ergebnisse und Auswertung	80
4.3	Die Ableitung weiterer Maßnahmen zur Prozessentwicklung	92
5	Die Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke	94
5.1	Grundlegende Überlegungen zu den Versuchen	94
5.2	Experimentelles Vorgehen	96
5.3	Ergebnisse und Auswertung	97
5.4	Die Ableitung weiterer Maßnahmen zur Prozessentwicklung	103
6	Vergleich von Eintauch- und Sprühprozess	104
6.1	Grundlegende Überlegungen zu den Versuchen	104
6.2	Experimentelles Vorgehen	104
6.3	Ergebnisse und Auswertung	105

7 Diskussion	108
7.1 Der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient	108
7.2 Der Diffusionskoeffizient als geschwindigkeitsbestimmender Schritt	110
7.3 Die Abhängigkeit der Festigkeitssteigerung vom Profil der mechanischen Spannungen	114
7.4 Der Einfluss der Spannungsrelaxation	116
7.5 Die Bedeutung des flüssigen Kaliumnitrats für die Effektivität des chemischen Vorspannens	119
7.6 Die Ursache der vergleichsweise geringen Festigkeitssteigerung bei Anwendung des Sprühprozesses	121
8 Zusammenfassung	123
9 Literatur	126
10 Anhang	138

Kapitel 1

Motivation und Zielstellung

Glas gehört zu der werkstoffwissenschaftlichen Gruppe der nichtmetallisch anorganischen Stoffe und wird je nach betrachtetem Gesichtspunkt auf verschiedene Art und Weise definiert [1-3]. Die zentrale Bedeutung nimmt dabei jedoch immer der Unterschied zum entsprechenden kristallinen Zustand ein. Die daraus resultierenden Vorteile manifestieren sich aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht vor allem in den Aspekten Formgebung, Optik und Festigkeit [4].

Um die Etablierung des Werkstoffes Glas im Multimedia-, Solar-, Verkehrs- und Sicherheitsbereich auch in Zukunft fortsetzen zu können, rückt die Gewichtsoptimierung zunehmend in den Fokus. Diese lässt sich im Falle silicatischer Gläser, denen die größte volkswirtschaftliche Bedeutung unter den glasigen Werkstoffen zu Teil wird, am günstigsten über die Reduzierung des Glasquerschnittes realisieren [5]. Neben der damit einhergehenden verbesserten Transmission ergeben sich Einsparungen in Bereichen wie Befestigungsdimensionierung, Rohstoff-, Energie- und Transportkosten [6, 7]. Demgegenüber stehen das spröde Bruchverhalten von Glas und die mit der bloßen Verringerung des Querschnittes unvereinbar geringe Gebrauchsfestigkeit [4, 8, 9].

Ursache hierfür sind Oberflächendefekte in der Größenordnung einiger Mikrometer, die bereits beim Produktionsprozess des Glases entstehen: Thermomechanische Beanspruchung durch Formgebungs- und Transportvorrichtungen sowie Staubpartikel der umgebenden Atmosphäre führen zu Rissen, Fremdkörpereinschlüssen und Spannungsinhomogenitäten [10]. Diese Defekte fungieren im Sinne der Festigkeitstheorie nach GRIFFITH [11] als Anrisse und führen bei entsprechender Belastung zu einem kritischen Risswachstum [12-16]. Die über interatomare Bindungspotentiale berechnete theoretische Festigkeit wird folglich in der Praxis um ein bis zwei Größenordnungen verfehlt [17, 18]. Dementsprechend nimmt die Festigkeitssteigerung im Rahmen der Gewichtsoptimierung die zentrale Rolle ein.

Die mechanischen Eigenschaften glasiger Werkstoffe werden weitestgehend von zwei Kriterien bestimmt: Auf der einen Seite erlauben topologische Aspekte die gezielte Beeinflussung von Aufbau und Relaxation mechanischer Spannungen im Volumen des Glases. Hierzu zählen neben der chemischen Zusammensetzung vor allem Dichte- und Zusammensetzungsschwankungen [19]. Die Entwicklung darauf basierender ingenieurtechnischer Werkzeuge befindet sich jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt lediglich im Grundlagenstadium [10, 19, 20].

Auf der anderen Seite kann über das definierte Einbringen partieller Druckspannungsprofile in die oberflächennahen Volumenbereiche des Glases eine Ausbreitung der Anrisse und damit der Übergang zum kritischen Risswachstum verhindert werden [21]. Eine der vielfältigen technischen Realisierungsmöglichkeiten dieser Verfestigungsstrategie ist das sogenannte chemische Vorspannen unterhalb des Transformationsbereiches¹ des Glases. Hierbei werden über Diffusionsprozesse kleinere Ionen des Glases (meist Na^+) mit größeren Ionen eines Kontaktmittels (meist K^+) ausgetauscht [6, 9, 16]. Die Druckspannungen entstehen als direkte Folge des gesteigerten Raumbedarfes von K^+ gegenüber Na^+ [16]. Da die

Prozesstemperaturen unterhalb des unteren Kühlpunktes des Glases liegen, ist die Möglichkeit zur Relaxation der Spannungen stark eingeschränkt [16, 22, 23]. Dementsprechend bleibt der Effekt der Festigkeitssteigerung praktisch dauerhaft erhalten.

Die Vorteile des chemischen Vorspannens gegenüber anderen Methoden zur Erzeugung partieller Druckspannungsprofile, wie z. B. dem glasigen Emaillieren oder dem thermischen Vorspannen, sind vielfältig [16]:

- Es werden vergleichsweise sehr große mechanische Spannungen in oberflächennahen Volumenbereichen und damit eine hohe Effektivität erreicht [9, 16, 21, 24, 25].
- Die optische Qualität des Glases bleibt unverändert [16, 21, 24, 25].
- Es können komplexe Produktgeometrien mit geringen Wandstärken (Abb. 1.1) verfestigt werden [15, 16, 21, 24, 25].

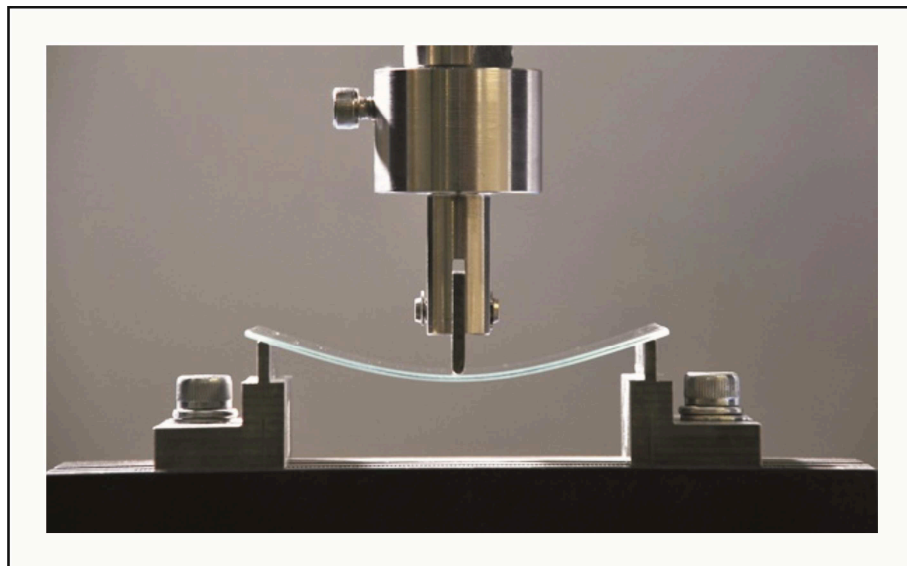


Abbildung 1.1: Chemisch verfestigtes Displayglas unter starker Dreipunktbiegebeanspruchung (verändert nach: [26]).

Demgegenüber stehen vor allem technologische Beschränkungen, aus denen sich hohe Prozesskosten ergeben [6, 21, 24]: Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik wird das chemische Vorspannen im industriellen Maßstab über ein mehrstündiges Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze realisiert, womit es sich nur unzulänglich in den in aller Regel kontinuierlichen Prozess der Glasproduktion integrieren lässt. Des Weiteren ist man auf die Nutzung teurer alkalihaltiger Spezialgläser beschränkt und muss lange Prozesszeiten in Kauf nehmen [9, 15].

¹ Die Begriffe „chemisches Vorspannen unterhalb T_g “ und „chemisches Vorspannen“ werden im Folgenden simultan bzw. stellvertretend verwendet. Beide beschreiben den Prozess bei Temperaturen unterhalb des Transformationsbereiches des Glases.

Aus diesen Gründen bestand die Zielstellung der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses zum chemischen Vorspannen dünner Gläser. Basierend auf den wissenschaftlichen Grundlagen (Kap. 2) und die durch eine Literatur- und Patentrecherche fundierten Überlegungen zur Prozessoptimierung (Kap. 3) wurde zunächst ein grundlegender Prozessablauf ausgewählt. Aus diesem ergab sich eine Vielzahl von potentiellen Einflussgrößen, die mit Hilfe eines ersten Screenings nach ihrer Bedeutung separiert wurden (Kap. 4). Die Charakterisierung der Eigenschaften und ihrer Veränderungen an dem dafür genutzten Modellglas (Kalknatronsilicatglas) erfolgte mittels Doppelringmethode, Vickers-Härteprüfung sowie Elektronen-, Polarisations- und Lichtmikroskopie. Nach einer weiteren Optimierung ausgewählter Prozessparameter (Kap. 5) konnte schließlich ein direkter Vergleich zwischen dem bis dahin entwickelten kontinuierlichen Prozess und dem derzeit industriell genutzten Tauchverfahren stattfinden (Kap. 6). Den Abschluss der vorliegenden Arbeit bildet eine Diskussion über die bei der Entwicklung gewonnen Erkenntnisse und das Potenzial des Prozesses. Zusätzlich werden verschiedene Anregungen zur Weiterentwicklung aufgeführt.

Kapitel 2

Wissenschaftliche Grundlagen zum chemischen Vorspannen von Glas unterhalb des Transformationsbereiches

Das Verständnis der wissenschaftlichen Grundlagen war der erste elementare Schritt auf dem Weg zu einer technologischen Alternative für das chemische Vorspannen dünner Gläser. Nur so konnten die gegenwärtigen Verfahrensabläufe richtig analysiert und die im Verlauf der Prozessentwicklung gewonnenen Ergebnisse sinnvoll mit dem momentanen Wissensstand verglichen sowie angemessen diskutiert werden.

Das Ziel des chemischen Vorspannens und damit auch des beabsichtigten kontinuierlichen Prozesses ist die Festigkeitserhöhung von Glas. Für eine derartige systematische Einflussnahme ist zunächst ein wissenschaftliches Verständnis der Eigenschaft Festigkeit erforderlich. Dabei spielt beim Glas die Differenz zwischen der theoretischen Festigkeit des Werkstoffes und der tatsächlichen Gebrauchsfestigkeit eines Werkstückes eine ganz wesentliche Rolle. Die Zielstellung dieses Kapitels besteht demzufolge in der Darlegung der Ursachen für diese Diskrepanz (Kap. 2.1). Die anschließende Erläuterung der prinzipiellen Strategie des chemischen Vorspannens, diese Differenz zu verkleinern, bildet die Grundlage für die Beschreibung der damit verbundenen Eigenschaftsänderungen (Kap. 2.2). Abschließend werden Möglichkeiten zur Detektion der Modifizierungen aufgezeigt (Kap. 2.3).

2.1 Zur Diskrepanz zwischen der theoretischen Festigkeit glasiger Werkstoffe und der Gebrauchsfestigkeit eines Werkstückes aus Glas

Die theoretische Festigkeit eines Werkstoffes ergibt sich aus dessen atomarem Aufbau. Entsprechend soll zunächst auf Strukturvorstellungen des im Rahmen der Prozessoptimierung zum Einsatz gekommenen Glases eingegangen werden. Dazu ist die Struktur des Grundglases und die qualitative Auswirkung der verschiedenen Netzwerkmodifizierer zu beschreiben. Bedingt durch die dem Kapitel zugrunde liegende Zielstellung soll sich hier auf die festigkeitsrelevanten Aspekte beschränkt werden².

2.1.1 Struktureller Aufbau und Festigkeit des verwendeten Glases

Die durchgeführten Versuche fanden an einem mittels Floatverfahren hergestellten Kalknatronsilicatglas der molaren Zusammensetzung $71 \text{ SiO}_2 \cdot 14 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ MgO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (Kap. 4.1.2) statt.

² Für weitreichendere Informationen sei auf Arbeiten von SCHOLZE [27], VOGEL [28], VARSHNEYA [29], HENDERSON [30] und die darin zitierte, spezifischere Literatur verwiesen. Hier finden sich auch Definitionen zu den im Folgenden benutzten Begriffen der Glasstrukturtheorie.

Dessen silicatisches Grundgerüst (SiO_2 -Glas) kann mit Hilfe der zumindest für dieses Glas weitgehend anerkannten Netzwerkhypothese beschrieben werden (Abb. 2.1). Die auf Arbeiten von GOLDSCHMIDT [31], ZACHARIASEN [32, 33] und WARREN [32, 34] zurückgehende und von DIETZEL [35, 36] weiterentwickelte Strukturvorstellung geht von einer dreidimensionalen Anordnung eckenverknüpfter $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern aus [27, 28, 37, 38]. Den entscheidenden Unterschied zu den entsprechenden kristallinen Phasen stellt dabei die fehlende Fernordnung dar [29, 39]. Diese resultiert zwar vor allem aus der ausgeprägten Variation der Si-O-Si-Bindungswinkel und der Rotation benachbarter Tetraeder, es kommt jedoch auch zu Abweichungen in den Bindungslängen [29, 37]. Darüber hinaus existieren Bereiche mit stark beanspruchten atomaren Bindungen und Defekten wie fehlenden oder zusätzlich eingebauten Sauerstoff-Ionen [37]. Durch die so entstehenden Strukturen, bei denen Ringe aus sechs $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern neben höheren und niedrigeren Ringzahlen die Mehrheit darstellen, bilden sich weiterhin Hohlräume unterschiedlicher Größe und Zahl [27, 28, 40-42]. Geometrischen Betrachtungen zufolge können diese einen Volumenanteil von mehreren Prozent einnehmen [43].

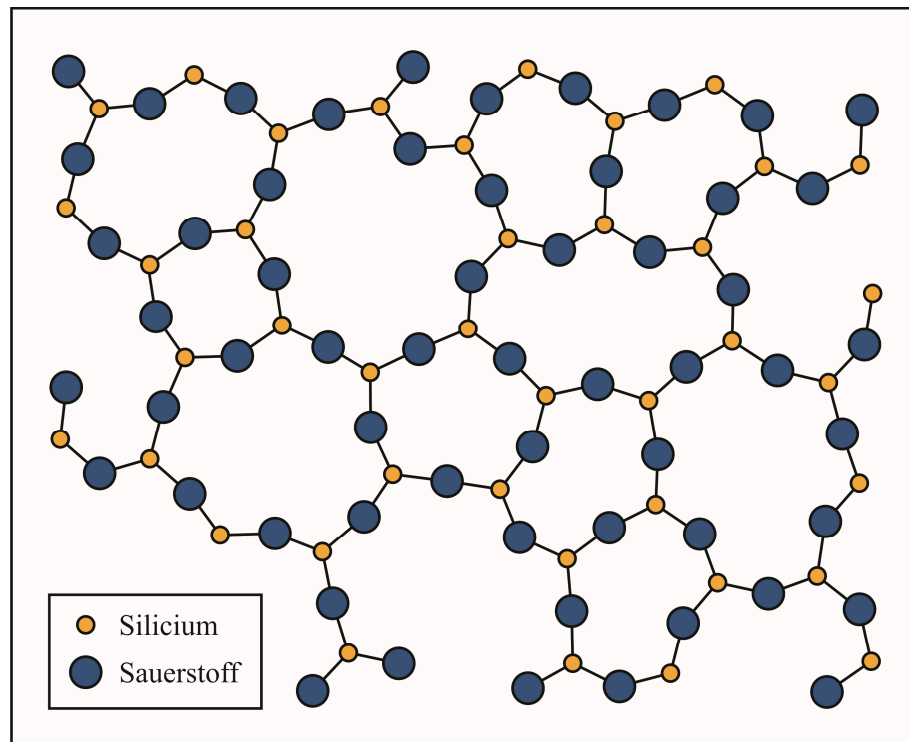


Abbildung 2.1: Strukturvorstellung eines reinen SiO_2 -Glasses nach der Netzwerkhypothese (verändert nach: [44])³.

Für die Angabe einer theoretischen Festigkeit eines derartigen Netzwerkes ist zunächst die klare begriffliche Abgrenzung notwendig. Demgemäß soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit die theoretische Festigkeit als „maximale quasielastische Kraft zwischen den Ionen in der ideal homogenen Struktur des Glases im Verlauf der räumlichen Zugverformung“ definiert werden [9]. Sie ist damit lediglich von der

³ Bei einer derartigen flächenhafter Darstellung ragt das vierte Sauerstoffatom eines jeden $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus [45].

Temperatur sowie der chemischen Zusammensetzung des Glases abhängig und darf entsprechend nicht mit der intrinsischen Festigkeit verwechselt werden, die zusätzlich in Folge thermischer Fluktuationen auftretende innere Defekte – die sogenannte thermomechanische Geschichte des Glases – berücksichtigt [46].

Da sie nicht experimentell bestimmbar ist, muss die theoretische Festigkeit modelliert werden. Dazu existieren gegenwärtig im Wesentlichen drei vielversprechende Ansätze:

- die Modellierung des nichtlinearen elastischen Verhaltens, bei dem die Versagensspannung in Abhängigkeit vom nichtlinearen Elastizitätsmodul dargestellt wird [14, 47],
- Modelle der Energiepotential-Landschaft des Glases, bei der das theoretische Versagen mit dem Niveau der höchsten Übergangsbarriere in dieser Landschaft korreliert ist [14] und
- Molekulardynamik-Simulationen, bei denen Bruchvorgänge mit einer Kombination aus atomaren Wechselwirkungen und NEWTON'scher Dynamik charakterisiert werden [46, 48-51]. Dabei spielen die oben beschriebenen strukturbedingten Hohlräume eine ganz entscheidende Rolle, denn der Bruchprozess startet stets mit dem Wachstum und der Vereinigung dieser [46].

Derartige Berechnungen ergeben für reines SiO_2 -Glas theoretische Festigkeiten im Bereich von 10 bis 30 GPa [9, 14, 51, 52].

Angesichts der aufwendigen Herstellung von reinem SiO_2 -Glas mit Prozesstemperaturen von deutlich über 2000 °C ist man bei der Fabrikation von Massenware wie Flach- oder Hohlglas auf die Einführung von Netzwerkandler- und Zwischenoxiden angewiesen [28]. Dies erleichtert zwar die Glasherstellung ganz beträchtlich und senkt die Schmelztemperaturen für den Fall des zu beschreibenden Kalknatronsilicatglases auf ca. 1500 bis 1550 °C ab [27, 53]. Allerdings ist sie auch mit strukturellen Veränderungen verbunden, die sich entscheidend auf die theoretische Festigkeit auswirken. Dazu ist zu bemerken, dass über die tatsächliche Struktur solcher Vielkomponenten-Systeme bisher nur wenig bekannt ist – geschweige denn eine allgemein akzeptierte Strukturvorstellung existiert [54, 55]. Dies lässt sich vor allem damit begründen, dass derartige Gläser eine sehr hohe strukturelle Komplexität und Vielfalt aufweisen. In der gegenwärtigen wissenschaftlichen Literatur werden dagegen noch Strukturhypothesen der relativ einfachen binären silicatischen Systeme, wie z. B. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, breit diskutiert [56]. Dementsprechend soll die Betrachtung im Folgenden auf die zumindest weitgehend wissenschaftlich anerkannten Auffassungen beschränkt werden.

Werden Netzwerkandler-Oxide wie Na_2O oder CaO in das oben skizzierte silicatische Grundgerüst eingebaut, führt dies zu mehreren festigkeitsrelevanten Modifizierungen des reinen SiO_2 -Ausgangsglases:

- Die Glasstruktur wird zwischen zwei benachbarten $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern aufgespalten, womit aus einem Brückensauerstoff zwei Trennstellensauerstoffe entstehen [27, 28, 45]. Die Kationen des Netzwerkwandlers nehmen den durch die Aufspaltung entstandenen Hohlraum ein und koordinieren sich sowohl mit Trennstellen- als auch mit Brückensauerstoffen [27, 28].
- Je nach Art des Netzwerkwandlers treten neben unterschiedlichen Bindungsstärken auch verschiedene Koordinationsumgebungen auf [27]. Letztere wird durch den Ionenradius und die Molekülorbital-Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den umgebenden Trennstellen-

sauerstoffen bestimmt [57]. Dabei besteht der festigkeitsrelevante Aspekt darin, dass die Koordination den Grad der Behinderung durch sterische Effekte und damit die mögliche Deformation der Bindungswinkel zum Sauerstoff determiniert [58].

- Nach dem zumindest gegenwärtig für Mehrkomponentengläser am meisten anerkannten Strukturmodell des MODIFIED RANDOM NETWORK (MRN) sind die Netzwerkwandler nicht statistisch im SiO_2 -Ausgangsglas verteilt, sondern es entstehen zwei miteinander verflochtene Durchdringungsstrukturen [59, 60]. Demnach bleibt das kovalent gebundene SiO_2 -Grundgerüst weitgehend unverändert, wird jedoch mit statistisch orientierten Kanälen aus ionisch gebundenen Netzwerkwandlern durchzogen (Abb. 2.2) [30, 61]. Die Trennstellensauerstoffe fungieren entsprechend als strukturelle Verbindungen zwischen beiden Netzwerken, womit sie flächenhafte Defekte darstellen, an denen eine vergleichsweise leichte Scherung möglich ist [309]. Derartige Strukturvorstellungen werden durch zahlreiche Molekulardynamik-Simulationen unterstützt [62-66].

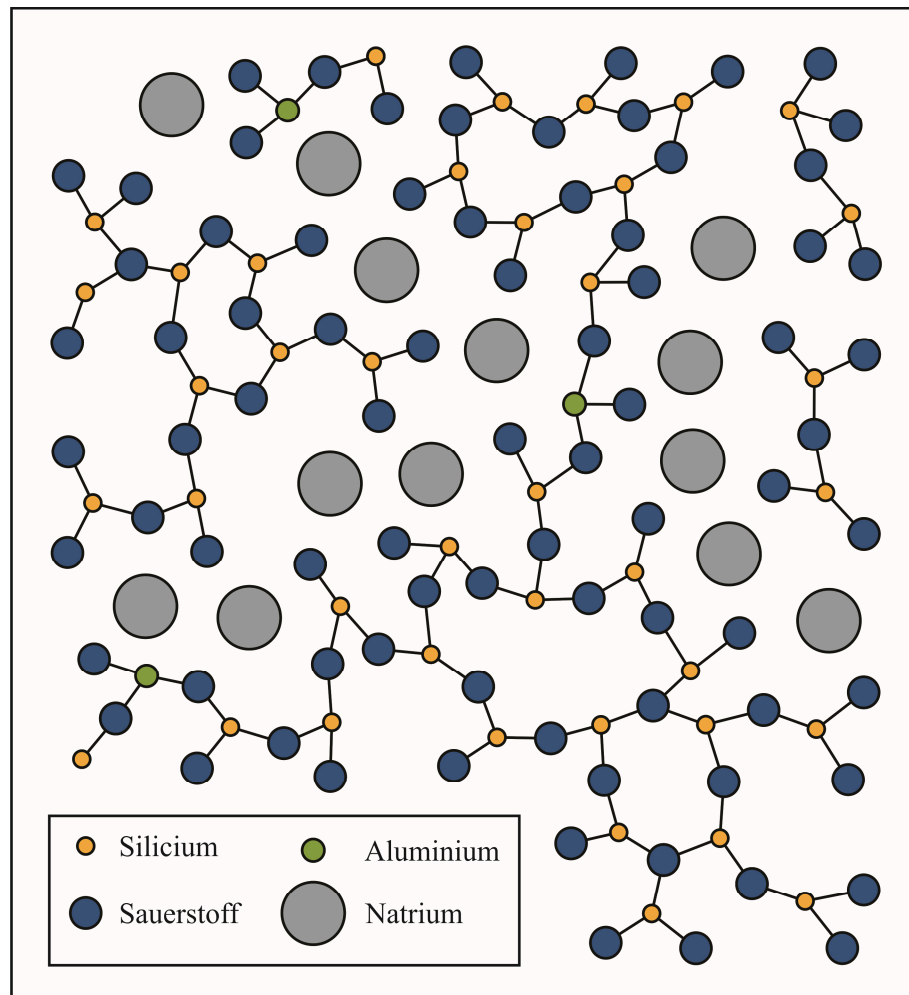


Abbildung 2.2: Strukturvorstellung zu Kalknatronsilicatglas nach dem MODIFIED RANDOM NETWORK Modell (verändert nach: [60]).

Darüber hinaus enthält das zum Einsatz kommende Kalknatronsilicatglas Zwischenoxide in Form von MgO und Al_2O_3 , die aufgrund ihres Ionenradius entweder als vierfach koordinierte Tetraeder Netzwerkbildner-Funktion übernehmen (Abb. 2.2) oder sechsfach koordiniert in oktaedrischer Umgebung als Netzwerkandler fungieren [30, 58, 67]. Die Ausbildung von Tetraedern ist jedoch nur möglich, wenn der notwendige Wertigkeitsausgleich gegenüber der SiO_2 -Grundstruktur durch das umliegende Netzwerk geschaffen wird. Um als Netzwerkbildner auftreten zu können, brauchen Zwischenoxide also Netzwerkandler in Form von Alkali-Ionen [27, 28]. Diese sind im Kalknatronsilicatglas durch das eingebaute Natriumoxid reichlich vorhanden, womit der weitaus größte Teil der Zwischenoxide in solchen Gläsern vierfach koordiniert ist [58]. In Folge einer derartigen Anbindung der Alkali-Ionen an die Tetraeder der Zwischenoxide werden keine Trennstellensauerstoffe mehr ausgebildet. Damit führt die partielle Substitution von SiO_2 durch Zwischenoxide zu einer Angleichung der Grenzflächenspannung zwischen silicatischem Grundgerüst und Regionen mit ionisch gebundenen Netzwerkwandlern, womit die Glasstruktur verfestigt wird [28].

Aufgrund der beschriebenen strukturellen Auswirkung der Netzwerkandler- und Zwischenoxide sinkt die theoretische Festigkeit gegenüber reinem SiO_2 -Glas beträchtlich. Diese wird nun weniger von den Bindungskräften im silicatischen Grundgerüst als vielmehr von den energetischen Wechselwirkungen zwischen den miteinander verflochtenen Durchdringungsstrukturen bestimmt [9]. Daher ergeben Berechnungen zur theoretischen Festigkeit von silicatischen Mehrkomponentengläsern Werte im Bereich von lediglich 6 bis 9 GPa [9].

Eine handelsübliche Flachglasscheibe aus dem beschriebenen Kalknatronsilicatglas weist dagegen gemessene Festigkeitswerte von rund 50 MPa auf [5, 28]. Folglich liegt die Gebrauchsfestigkeit ca. ein bis zwei Größenordnungen unter der theoretischen Festigkeit des Werkstoffes.

2.1.2 Ursachen für die große Diskrepanz der Festigkeitswerte

Da zusätzlich zur großen Diskrepanz zwischen Gebrauchsfestigkeit und theoretischer Festigkeit die experimentell ermittelten Messdaten eine sehr starke Streuung aufweisen, müssen im Werkstück wesentlich festigkeitsrelevanter Abweichungen von der homogenen Materialstruktur existieren [24, 68]. Das sind im Fall von Glas Oberflächendefekte in der Größenordnung einiger Mikrometer, die hauptsächlich durch mechanische Beanspruchungen während des Produktionsprozesses entstehen [10, 11, 18, 69]. Dabei führen Formgebungs- und Transportvorrichtungen sowie Staubpartikel in der umgebenden Atmosphäre zu Kratern und Rissen auf der Glasoberfläche [10]. Da diese auch durch mechanische Beanspruchung während der normalen Handhabung ständig neu entstehen, ist ihre Existenz nicht zu verhindern [16, 21].

Die festigkeitsrelevanten Auswirkungen derartiger Anrisse lassen sich mit dem Energie-Balance-Konzept von GRIFFITH erläutern [11, 12]. Die auf Vorarbeiten von INGLIS [70] sowie der klassischen Mechanik und Thermodynamik basierende Theorie modelliert einen statischen Anriss als thermodynamisches System, das einem Gleichgewicht zwischen der an das Werkstück angelegten mechanischen Energie und der Oberflächenenergie im Bereich des Risses entspricht [11, 12]. Das Wesentliche ist dabei die Erkenntnis, dass sich die am Bauteil anliegende mechanische Spannung nahezu ausschließlich auf den

Bereich der Rissspitze konzentriert und damit lediglich von der Form des Anrisses und nicht primär von seiner Größe abhängt [11, 71-73].

Zur Charakterisierung des Spannungsfeldes in der Umgebung der Spitze des Risses nutzt das ingenieurwissenschaftliche Teilgebiet der Bruchmechanik üblicherweise dessen räumliche Ausdehnung und Intensität. Ersteres ergibt sich vorrangig aus den Bindungszuständen und somit aus der oben beschriebenen Glasstruktur [12, 70]. Die Stärke folgt dagegen direkt aus dem am Riss anliegenden Belastungstyp, der sich in charakteristische Modi einteilen lässt [74, 75]. Die höchste technische Relevanz besitzt dabei der Modus I, bei dem die größte Normalspannung senkrecht zu den Rissflächen anliegt und den Anriss unter äußerer Zugspannung entsprechend öffnet (Abb. 2.3) [12, 73, 74]⁴. Hierbei kommt es schon bei vergleichsweise sehr niedrigen Belastungen zu einem vollständigen Versagen des Werkstückes [74, 75]. Eine über diese qualitativen Aussagen hinausgehende Beschreibung der Intensität und räumlichen Ausdehnung des Spannungsfeldes im Bereich der Rissspitze ist bei Glas jedoch nur schwer möglich. Dies lässt sich vor allem damit begründen, dass aufgrund der oben dargestellten Entstehungsursachen sowohl Anzahl als auch Verteilung dieser Defekte statistisch vorliegen [17]. Die exakte messtechnische Erfassung der bruchmechanisch relevanten Größen Oberflächenspannung, Rissform und -verteilung ist entsprechend aufwendig bzw. nicht praktikabel [17, 68]. Dennoch ist zumindest im Rahmen von Näherungsrechnungen die Annahme einer parabolischen Abhängigkeit zwischen Risslänge und -breite üblich und damit die Definition eines charakteristischen Radius der Rissspitze möglich (Abb. 2.3) [9, 77, 78]. In Kombination mit dem Energie-Balance-Konzept von GRIFFITH [11] und weiteren vereinfachenden Randbedingungen kann somit das Spannungsfeld in der Umgebung der Spitze des Anrisses über einen Spannungsintensitätsfaktor K_I beschrieben werden, der gewissermaßen ein Maß für die Belastung im Rissspitzenbereich darstellt [75]. Erreicht dieser die Bindungsstärke der umliegenden Glasstruktur, kommt es zum Risswachstum und schließlich zum Bruch des Werkstückes (instabiler Rissfortschritt) [74]. Somit lässt sich zumindest für eine vorgegebene Rissgeometrie ein Bruchkriterium definieren – die Bruchzähigkeit K_{IC} [75, 79].

Entscheidend für die Gebrauchsfestigkeit des Glases – und damit auch für die Beantwortung der dem Kapitel zugrunde liegenden Fragestellung nach der großen Diskrepanz zwischen Werkstoff- und Werkstückfestigkeit – ist die Möglichkeit des Materials, die hohen Spannungen im Bereich der Rissspitze zu kompensieren und damit einen Rissfortschritt zu verhindern [72, 80, 81]⁵. Für die dabei ablaufenden Mechanismen werden in der wissenschaftlichen Literatur im Wesentlichen zwei Theorien diskutiert:

- die klassische Ansicht, die den Glasbruch als fortlaufendes Bindungsversagen beschreibt [77, 85-87] und

⁴ Umfassende Darstellungen der Bruchmechanik finden sich z. B. in Arbeiten von RÖSLER [74], GROSS [75] und SHARPE [76].

⁵ Für die Beantwortung der dem Kapitel zugrundeliegenden Fragestellung soll sich hier auf denjenigen Fall beschränkt werden, bei dem eine äußere Spannung am Werkstück anliegt, die groß genug ist, den Riss fortzusetzen. Aus diesem Grund bleiben die physikalischen und chemischen Vorgänge beim Rissfortschritt ohne signifikante äußere Belastung („Kriechen“ bzw. engl. „stress corrosion“) außen vor. Überblicksarbeiten zu diesem Thema existieren beispielsweise von CICCOTTI [82], MICHALSKE und FREIMAN [83] sowie PUKH ET AL. [84].

- das Risswachstum durch Bildung, Wachstum und Vereinigung von Hohlräumen an der Rissspitze [88, 89].

Zwar wird Letzteres durch Molekulardynamik-Simulationen von VAN BRUTZEL ET AL. [90], ROUNTREE ET AL. [91] und KALIA ET AL. [92] gestützt, es existiert jedoch gegenwärtig keinerlei experimentelle Bestätigung dieser Hypothese [85, 93, 94]. Zusätzlich ergeben auf dem DUGDALE-Modell basierende Modellierungen der Größe des Spannungsfeldes um die Rissspitze zu geringe Ausdehnungen für die Bildung und das Wachstum der auf 0,45 nm Durchmesser abgeschätzten Hohlräume [85, 95]. Aus diesen Gründen bleibt die klassische Ansicht über den Rissfortschritt in Gläsern vorerst bestehen, womit die Kompensation der Spannungen im Bereich der Rissspitze mittels plastischer Verformung der umliegenden Glasstruktur realisiert werden müsste [75]. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Schertrennfestigkeit der Werkstoffstruktur vor dessen Zugfestigkeit erreicht wird [96].

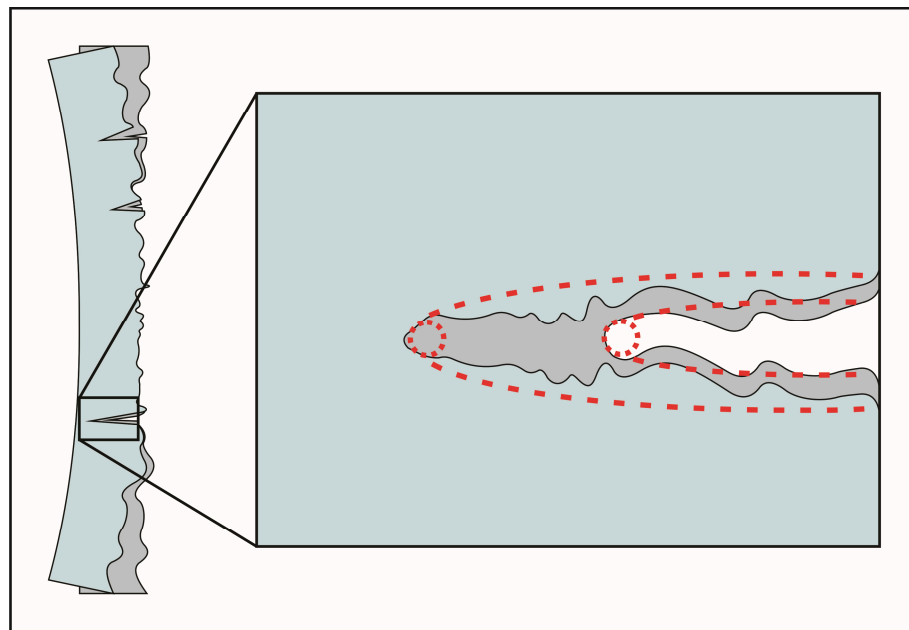


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Glasoberfläche unter äußerer Zugspannung (Belastungsmodus I) und der daraus folgenden Rissöffnung inklusive der zugehörigen grundlegenden Annahmen der Bruchmechanik (charakteristischer Rissspitzenform und parabolischer Abhängigkeit zwischen Risslänge und -breite).

Im Gegensatz zu Metallen können Gläser Spitzenbelastungen allerdings nicht durch plastische Dehnung und Abgleitvorgänge ausgleichen, denn ihre Struktur ist – wie oben beschrieben – eine Mischung aus kovalenten und ionischen Bindungen und damit nicht gleitfähig [9, 74]. Demzufolge bildet Glas unmittelbar nach Erreichen von K_{IC} ein perfekt sprödes Risswachstum aus, das sofort zum Bruch des gesamten Werkstückes führt [96, 97]. Zusätzlich existieren durch die statistische Form und Verteilung der Anrisse nahezu auf jeder Glasoberfläche auch solche mit kritischer Form, die sich bereits bei vergleichsweise geringen Belastungen fortpflanzen. Eine kritische Form ist in diesem Zusammenhang mit einem effektiven Rissspitzenradius in der Größenordnung von ca. drei $[SiO_4]$ -Tetraedern gleichzusetzen [77, 98]. Beide Faktoren führen beim Glas letztendlich zu der – im Vergleich zu anderen Werkstoffgruppen –

sehr großen Diskrepanz zwischen theoretischer Festigkeit des Werkstoffes und der Gebrauchsfestigkeit eines Werkstückes.

Für die Erhöhung der praktisch nutzbaren Festigkeit dünner Gläser gilt es entsprechend, das Risswachstum von vornherein zu verhindern bzw. zumindest zu erschweren. Das chemische Vorspannen unterhalb des Glastransformationsbereiches ist eine der vielfältig dazu vorhandenen Realisierungsmöglichkeiten, die in vergleichender Art und Weise z. B. in den Überblicksartikeln von HÄHNERT [9] und DONALD [99] diskutiert werden. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebte Entwicklung einer technologischen Alternative dazu war jedoch zuallererst das Verständnis des konstitutiven Funktionsprinzips und der hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen im Glas notwendig. Beidem widmet sich das folgende Kapitel.

2.2 Das Prinzip des chemischen Vorspannens unterhalb des Transformationsbereiches und damit verbundene Eigenschaftsänderungen

Um die Ausbreitung der festigkeitsbestimmenden Oberflächenanrisse in glasigen Werkstücken zu unterbinden, eignet sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt lediglich das definierte Einbringen partieller Druckspannungsprofile in die oberflächennahen Volumenbereiche des Glases [16, 100]. Die Risse werden daraufhin praktisch „zusammengedrückt“, womit sie sich im kritischen Belastungsmodus I nicht weiter öffnen und es folglich auch nicht zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Spannungserhöhung am Rissgrund und damit zum Rissfortschritt kommt [16, 18]. Stattdessen erfolgt eine weitgehend ungestörte Übertragung der äußeren Kräfte über den Anriss hinweg [74].

Das chemische Vorspannen unterhalb T_g setzt diese Verfestigungsstrategie damit um, dass über Diffusionsprozesse kleine Kationen des Glases mit größeren Kationen eines Kontaktmittels ausgetauscht werden (Abb. 2.4) [24, 101]. Als direkte Folge des gesteigerten Raumbedarfs der eindringenden Spezies entstehen in den ionenausgetauschten Volumenbereichen Druckspannungen, deren Relaxationsmöglichkeiten aufgrund der angewandten Prozesstemperaturen unterhalb des unteren Kühlpunktes des Glases stark eingeschränkt sind [22, 23]. Demzufolge bleibt der Effekt der Festigkeitssteigerung praktisch dauerhaft erhalten.

Da das chemische Vorspannen unterhalb T_g gegenwärtig in den allermeisten Fällen über das Eintauchen eines natriumhaltigen Glases in eine Kaliumnitratschmelze realisiert wird (Kap. 3), gliedert sich der dabei ablaufende Ionenaustausch zwischen beiden Medien grundsätzlich in drei separate Vorgänge [6, 9]:

- die Transportvorgänge im flüssigen KNO_3 ,
- die Reaktionen an der Grenzfläche beider Phasen und
- der Kalium-Natrium-Ionenaustausch im Glas.

Hierbei ist Letzteres der geschwindigkeitsbestimmende und damit wichtigste Schritt des Prozesses, denn die Ionen verfügen in Flüssigkeiten und auf Oberflächen über nahezu uneingeschränkte Möglichkeiten

zu Platzwechselfvorgängen [9, 102, 103]. Im Glas ist ihre Bewegungsfreiheit dagegen stark limitiert (Kap. 2.1).

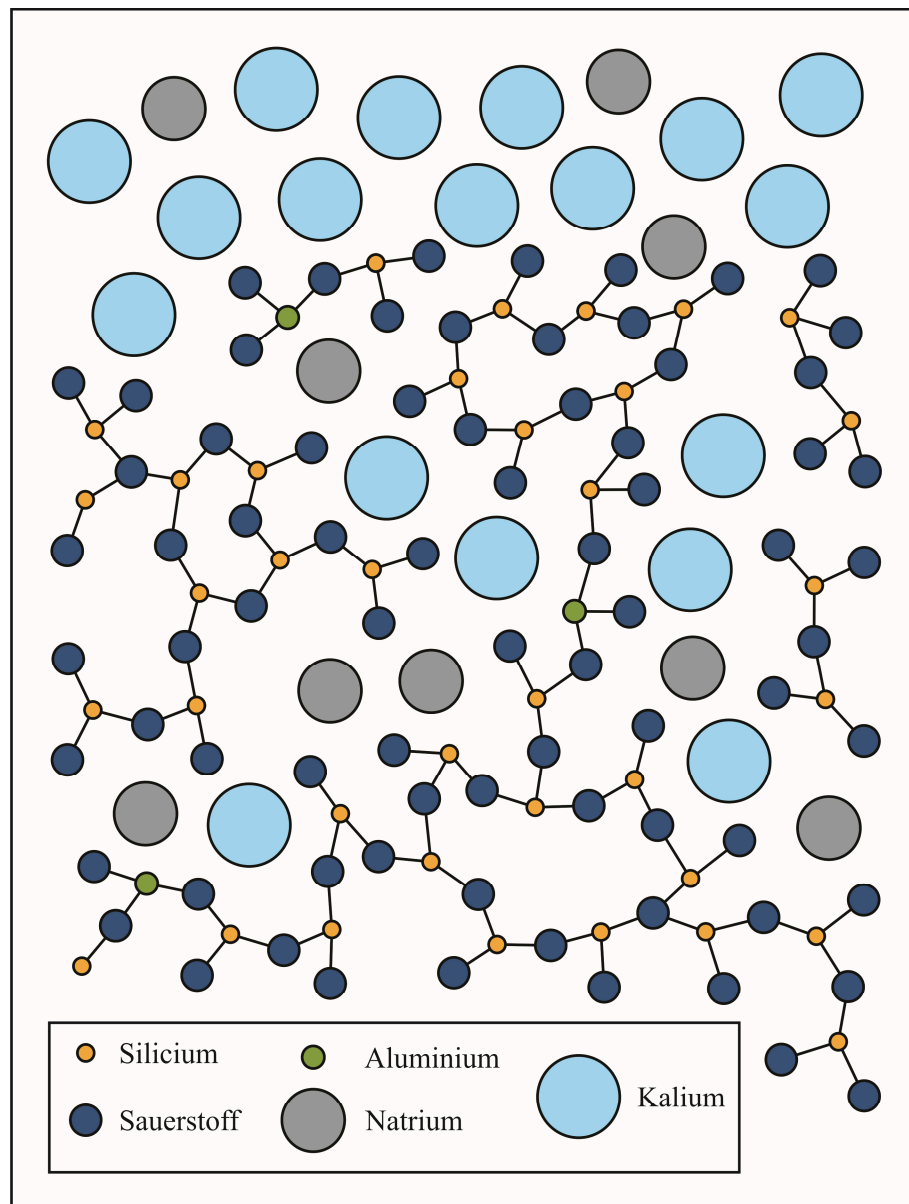


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Substitution der kleineren Natrium-Ionen des Kalknatronsilicatglases durch die größeren Kalium-Ionen eines Kontaktmittels (verändert nach: [60]).

Dementsprechend konzentriert sich die Erläuterung des Prinzips des chemischen Vorspannens an dieser Stelle auf die physikalischen Besonderheiten des Kalium-Natrium-Ionenaustausches im Glas. Dazu soll zunächst der zugrunde liegende Mechanismus der Festkörperdiffusion dargestellt und anschließend die prozesstypischen Besonderheiten aufgezeigt werden. Um beide nicht unnötig zu verkomplizieren, bietet sich vorab noch die Definition zweier Randbedingungen an: Zum einen sollen Glas und Kaliumnitrat-schmelze senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche eine im Vergleich zur Eindringtiefe der Kationen sehr große Ausdehnung aufweisen (doppelt unendlicher Halbraum). Zum anderen muss zu jedem

Zeitpunkt des Ionenaustausches ein Überschuss an Kalium-Ionen auf der Glasoberfläche vorhanden sein.

2.2.1 Festkörperdiffusion

Dem Kalium-Natrium-Ionenaustausch liegt das physikalische Phänomen der Diffusion zugrunde, das die atomaren Vorgänge zum Ausgleich eines Konzentrationsunterschiedes beschreibt. Der dabei entstehende Teilchenstrom kann in Analogie zur Wärmeleitungsgleichung charakterisiert werden, wonach die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine genormte Fläche senkrecht zur Diffusionsrichtung fließt, dem Konzentrationsgradienten proportional ist (1. FICK'sches Gesetz) [102, 104-106]:

$$j_D = -D \nabla c \quad (2-1) \quad \begin{array}{l} j_D \text{ - Diffusionsstromdichte (Anzahl der} \\ \text{Teilchen)} \\ D \text{ - Diffusionskonstante oder -koeffizient} \\ c \text{ - Konzentration} \end{array}$$

$$\nabla c = \left(\frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2-2)$$

Zwar ist der so beschriebene Teilchenfluss ein Maß für die Platzwechselvorgänge, technisch viel interessanter ist jedoch die Konzentrationsänderung der Teilchen in Abhängigkeit von Ort und Zeit [102, 107]. Dazu muss Formel 2-1 mit der Kontinuitätsgleichung erweitert werden, denn aufgrund der Massenerhaltung darf sich die Gesamtanzahl der Teilchen in einem definierten Volumenelement nicht ändern (2. FICK'sches Gesetz) [102, 104, 106]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla c) \quad (2-3) \quad \begin{array}{l} c \text{ - Konzentration} \\ t \text{ - Zeit} \\ D \text{ - Selbstdiffusionskoeffizient} \end{array}$$

Die entsprechende Temperaturabhängigkeit liefert hierbei der für thermisch aktivierte Prozesse übliche BOLTZMANN-Faktor [102]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \quad (2-4) \quad \begin{array}{l} D \text{ - temperaturabhängiger Selbstdiffusions-} \\ \text{koeffizient} \\ D_0 \text{ - temperaturunabhängiger Selbstdiffu-} \\ \text{sionskoeffizient} \\ A \text{ - Aktivierungsenergie} \\ R \text{ - Gaskonstante} \\ T \text{ - Temperatur} \end{array}$$

Die damit beschreibbaren Selbstdiffusionsprozesse von Fremdteilchen in einem homogenen Werkstoff bilden zwar die Grundlage des Kalium-Natrium-Ionenaustausches, können ihn aber bei Weitem nicht vollständig darstellen [102]. Dies lässt sich im Wesentlichen auf vier Faktoren zurückführen:

- Der K⁺/Na⁺-Austausch ist ein Interdiffusionsprozess zweier Kationen in einer Glasstruktur.
- Der Diffusionskoeffizient ist nicht konstant, sondern konzentrations- und damit auch ortsabhängig.
- Durch den Größenunterschied der diffundierenden Kationen entstehen mechanische Spannungen [16].

Dementsprechend sollen diese Aspekte nachfolgend diskutiert und ihre jeweiligen Auswirkungen auf den Kalium-Natrium-Ionenaustausch dargestellt werden.

2.2.2 Interdiffusion

Der K^+/Na^+ -Austausch findet nach dem gegenwärtig für Mehrkomponentengläser am meisten anerkannten Strukturmodell des MODIFIED RANDOM NETWORK vorrangig über statistisch orientierte Kanäle aus ionisch gebundenen Netzwerkwandlern statt (Kap. 2.1.1) [61, 108, 109]. Folglich ist dieser als Interdiffusion bezeichnete Austausch zweier Kationen kein einfacher Selbstdiffusionsprozess des Kaliums im Glas, sondern ein thermisch aktivierter Interdiffusionsprozess [24, 110]. Somit reduziert sich die Beschreibung der Diffusionsvorgänge zum einen näherungsweise auf den eindimensionalen Fall, zum anderen wird zur Aufrechterhaltung gleicher Ionenflüsse und damit der Elektroneutralität des Glases ein elektrisches Potenzial aufgebaut [103, 109, 111]. Das erste FICK'sche Gesetz (Formel 2-1) ist entsprechend um diejenigen Teilchenbewegungen zu erweitern, die durch die Ladungsunterschiede verursacht werden (NERNST-PLANCK-Gleichung) [103, 109, 112]:

$$j_i = -\frac{u_i}{F} \cdot \left(RT \frac{\partial c_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} + z_i c_i F E \right) \quad (2-5)$$

j_i - Diffusionsstromdichte des Kations i
 u - elektrochemische Beweglichkeit
 F - Faradaykonstante
 R - Gaskonstante
 T - Temperatur
 c - Konzentration
 x - Ort
 a - thermodynamische Aktivität
 z - Ladung des Kations
 E - elektrische Feldstärke

Wird diese mit der Bedingung für Elektroneutralität verknüpft, ergibt sich für die jeweilige Kationen-Spezies [109, 113]:

$$j_i = -\tilde{D} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2-6)$$

j_i - Diffusionsstromdichte des Kations i
 \tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 c - Konzentration
 x - Ort

Der für beide Austauschpartner identische Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} ist dann definiert über [101, 109, 113]:

$$\tilde{D} = \frac{1}{F} \cdot \frac{u_K u_{Na} \cdot RT}{\gamma_K u_K + \gamma_{Na} u_{Na}} \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \quad (2-7)$$

\tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 F - Faradaykonstante
 u - elektrochemische Beweglichkeit
 R - Gaskonstante
 T - Temperatur
 γ - Stoffmengenanteil
 a - thermodynamische Aktivität
 c - Konzentration

Unter weiteren Vereinfachungen und Zusammenfassungen nach KARREMAN und EISENMAN [114] lässt sich dieser als Produkt der Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden Kationen und deren Stoffmengenanteil darstellen [109, 112, 115]:

$$\tilde{D} = \frac{D_K D_{Na}}{\gamma_K D_K + \gamma_{Na} D_{Na}} \quad (2-8)$$

\tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 D - Diffusionskoeffizient
 γ - Stoffmengenanteil

Die orts- und zeitabhängige Konzentrationsänderung des eindiffundierenden Kaliums folgt damit aus der partiellen Differenzialgleichung [115]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-9)$$

c - Konzentration
 t - Zeit
 \tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 x - Ort

Entsprechend reduziert sich die Ermittlung des für den Prozess des chemischen Vorspannens entscheidenden Kalium-Konzentrationsverlaufes im Glas auf die Lösung dieser Gleichung mit problemspezifischen Randbedingungen [102]. Unter Annahme der oben definierten Konditionen ergibt sich nach CONNOLLY [116] und CRANK [117] eine Lösung zu [118]:

$$c(x, t) = \tilde{D} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D} \cdot t}} \right) \quad (2-10)$$

c - Konzentration
 x - Ort
 t - Zeit
 \tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient

2.2.3 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Aufgrund der sich aus Ionenradius und Elektronenstruktur ergebenden unterschiedlichen Koordinationsbestrebungen weisen Kalium- und Natriumionen verschiedene Beweglichkeiten in der Glasstruktur auf (Kap. 2.1.1) [119]. Da diese sich zusätzlich nach der lokalen Konzentration des jeweils anderen Kations richten, ist der Interdiffusionskoeffizient nicht wie bisher angenommen konstant, sondern konzentrations- und damit auch ortsabhängig [15, 102, 110]. Das resultierende Kalium-Diffusionsprofil wird entsprechend unsymmetrisch und kann nicht mehr mit Formel 2-10 beschrieben werden (Abb. 2.5) [102].

Derartige Ionenaustauschprofile lassen sich mit Hilfe der BOLTZMANN-MATANO-Methode abschätzen, wofür ein konzentrationsabhängiger Interdiffusionskoeffizient $\tilde{D}(c)$ eingeführt wird [103, 118, 121]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D}(c) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-11)$$

c - Konzentration
 t - Zeit
 \tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 x - Ort

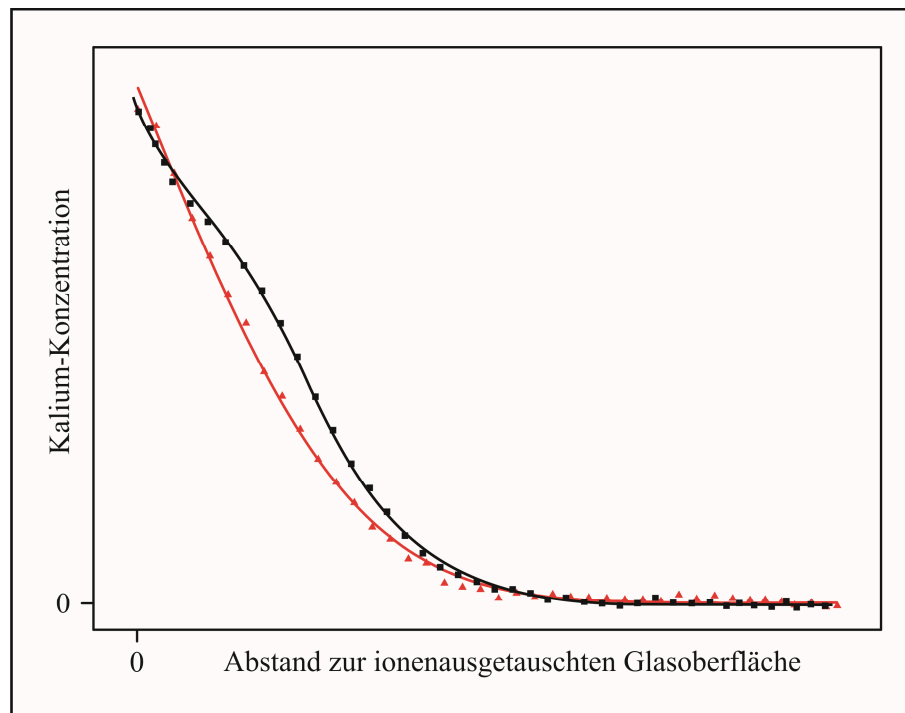


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Kalium-Diffusionsprofils senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche mit konstantem Interdiffusionskoeffizient (rot) bzw. mit konzentrations- und ortsabhängigem Interdiffusionskoeffizient (schwarz) (verändert nach: [120]).

Darüber hinaus sind die obigen Randbedingungen zu erweitern, so dass zusätzlich

- die Konzentration der beiden Kationen jeweils die Funktion einer einzelnen Variable ist [118, 122]:

$$z = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (2-12)$$

z - Variable
 x - Ort
 t - Zeit

- der Interdiffusionskoeffizient lediglich konzentrations- und nicht auch zeitabhängig ist [109, 123] und
- die sog. MATANO-Ebene so definiert werden kann, dass diese den ursprünglichen Nullpunkt der Koordinate x festlegt und dass gilt [102, 124]:

$$\int_0^{c_0} x dc = 0 \quad (2-13)$$

c - Konzentration
 x - Ort

Auf Grundlage dieser Einschränkungen ergibt sich $\tilde{D}(c)$ zu [118, 122]:

$$\tilde{D}(c) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^{c_0} x dc \quad (2-14)$$

\tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 c - Konzentration
 t - Zeit
 x - Ort

Dieses Integral kann zwar im Anschluss an die Bestimmung der MATANO-Ebene graphisch oder numerisch gelöst werden, der damit ermittelte konzentrationsabhängige Interdiffusionskoeffizient bezieht sich jedoch auf den Gesamtstrom aus beiden Kationen [20, 102]. Die Diffusionskoeffizienten des Natriums und Kaliums lassen sich dann mit Hilfe von modifizierten FICK'schen Gesetzen berechnen (DARKEN'sche Gleichungen) [102, 125]:

$$\tilde{D}(c) = \frac{c_1 \tilde{D}_2 + c_2 \tilde{D}_1}{c} = c_1^a \tilde{D}_2 + c_2^a \tilde{D}_1 \quad (2-15)$$

\tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 c - Konzentration
 c^a - Atomkonzentration
 ϑ - Driftgeschwindigkeit der MATANO-Ebene

$$\vartheta = (\tilde{D}_1 - \tilde{D}_2) \frac{dc_1^a}{dx} \quad (2-16)$$

Dabei wird auf Grundlage des KIRKENDALL-Effektes ein werkstückinternes Koordinatensystem definiert, mit dem sich die im Verlauf des Diffusionsprozesses entstehende und experimentell bestimmbare Wanderung der MATANO-Ebene kompensieren lässt [102, 126-128].

2.2.4 Mechanische Spannungen

Da die beim Ionenaustausch eindiffundierenden Kalium-Ionen deutlich größer als die im Glas vorhandenen Natrium-Ionen sind, erfährt der beschriebene konzentrationsabhängige Interdiffusionsprozess durch den Aufbau von hydrostatischem Druck zusätzlich einen kinetisch selbsthemmenden Effekt [21, 25, 113, 129, 130]. Dieser kann – je nach Prozesstemperatur und Glaszusammensetzung – die Beweglichkeit der Alkali-Ionen um bis zu eine Größenordnung herabsetzen [9].

Im Rahmen einer ersten Näherung lassen sich die mechanischen Spannungen (Abb. 2.6) in Analogie zu thermischen beschreiben (COOPER-Modell) [21, 22, 131, 132]:

$$\sigma_{zz}(x) = + \frac{B E c_x}{(1 - \nu)} + \frac{1}{l} \int_0^l \frac{B E c_x}{(1 - \nu)} dx \quad (2-17)$$

σ - Spannung
 x - Ort
 B - linearer Netzwerkausdehnungskoeffizient („Cooper-Koeffizient“)
 E - Elastizitätsmodul
 c - Konzentration
 l - halbe Probendicke
 ν - Querkontraktionszahl
 V - Volumen der Probe

$$B = \left(\frac{1}{3} V \right) \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right) \quad (2-18)$$

Das auf diese Weise ermittelte Spannungsprofil weist jedoch eine Reihe von Abweichungen von experimentell bestimmten Werten auf:

- Es überschätzt die Tiefe der unter Druckspannung stehenden Volumenbereiche um ca. 16 % [101, 133].
- Die am Ende der ionenausgetauschten Schicht beobachtete Zugspannungszone (Abb. 2.6) wird in ihrer Form nicht korrekt wiedergegeben [22, 134, 135].

- Die Lage des Maximums der Druckspannungen lässt sich lediglich unmittelbar an der Glasoberfläche darstellen und nicht – wie im Falle des untersuchten Kalknatronsilicatglases beobachtet – deutlich darunter (Abb. 2.6) [21, 116, 134].
- Die Temperaturabhängigkeit der Lage des Druckspannungsmaximums ist nicht charakterisierbar [6].
- Die berechneten Werte überschätzen die tatsächlich auftretenden Spannungen um das Drei- bis Fünffache [21, 132, 135].

Vor allem der letztgenannte Punkt verdeutlicht, dass trotz der weit unterhalb des Glastransformationsbereiches liegenden Prozesstemperaturen der Abbau der mechanischen Spannungen („Spannungsrelaxation“) eine entscheidende Rolle für das chemische Vorspannen spielt [4, 23, 136-138]. Da dieser schon während des Ionenaustausches abläuft, steht er in unmittelbarer Konkurrenz zum Spannungsaufbau und erfordert eine Weiterentwicklung des COOPER-Modells [22, 132].

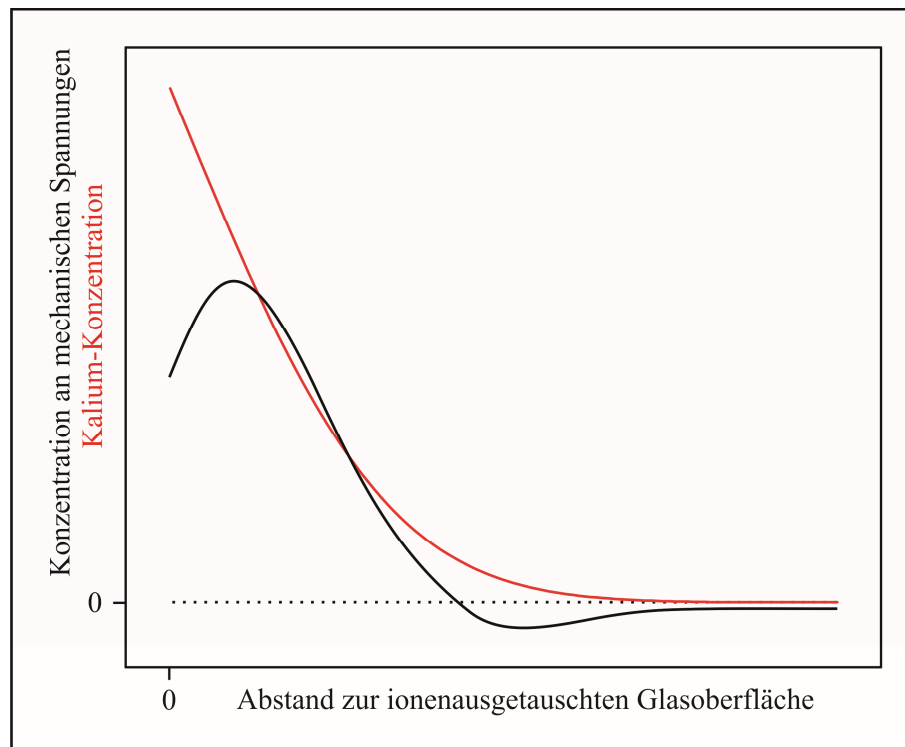


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Kalium-Diffusionsprofils (rot) und dem zugehörigen mechanischen Spannungsprofil (schwarz) senkrecht zur ionenausgetauschten Glasoberfläche (verändert nach: [110]).

Dabei kann der zuerst in der wissenschaftlichen Literatur diskutierte viskoelastische Spannungsabbau während der Kühlung des Glases von Prozess- auf Raumtemperatur keine befriedigende Erklärung des experimentell beobachteten Spannungsprofils erbringen [132]. Aus diesem Grund basieren modernere Modelle zur Spannungsrelaxation in ionenausgetauschten Gläsern auf einer Kombination aus Viskoelastizität und Plastizität des modifizierten Volumenbereiches [25, 133, 135]. Demnach bildet sich in der

mesoskopischen Region um einen ionenausgetauschten Platz eine Belastungszone aus, die sowohl elastisch als auch plastisch von der Glasstruktur kompensiert wird [21, 25, 110, 139]. Eine plastische Verformung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass zum einen Trennstellensauerstoffe in der Umgebung des eingebauten Kalium-Ions in die im Grundglas vorhandenen Hohlräume zurückgedrängt werden („Free-Volume-Theory“) (Kap. 2.1.1) [23, 136]. Zum anderen verändern sich die Bindungswinkel und -längen der an die Kationen-Stelle angrenzenden Brückensauerstoffe [6, 8, 139, 140]. Damit wird der Großteil der durch den Größenunterschied der Ionen verursachten mechanischen Spannungen von der direkten strukturellen Umgebung der ionenausgetauschten Plätze kompensiert [139]. Lediglich ein kleiner Teil lässt sich elastisch in der Glasstruktur speichern und trägt folglich zur Festigkeitserhöhung des Werkstückes bei [8, 25]⁶.

Die Modellierung derartiger theoretischer Vorstellungen basiert häufig auf der KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATT-Gleichung, die mathematisch eine gestreckte Exponentialfunktion wiedergibt und vor allem bei Temperaturen um den Transformationsbereich des Glases eine gute Anpassung an experimentell ermittelte Spannungsverteilungen liefert [23, 142-144]. Da es im Glas jedoch zu einem temperaturabhängigen Wechsel des Relaxationsmechanismus kommt, bietet sich für das chemische Vorspannen unterhalb T_g eher das BURGER-Modell an [23, 145]⁷. Durch diese Kombination aus MAXWELL- und KELVIN-Modell, die die Einbeziehung elastischer, viskoser und plastischer Effekte ermöglicht, lassen sich sowohl die verminderten Absolutwerte als auch die Lage des Druckspannungsmaximums unter der Glasoberfläche deutlich besser als mit dem COOPER-Modell beschreiben [23, 25, 134, 139, 149-151]. Dennoch entstehen auch hier signifikante Abweichungen gegenüber experimentell bestimmten Werten, die sich vor allem damit begründen lassen,

- dass für die Berechnungen Variablen eingeführt werden, die entweder nicht direkt messbar sind oder deren Zusammensetzungsabhängigkeit quantifiziert werden muss [136] und
- dass auch die Spannungsrelaxation konzentrations- und zeitabhängig ist [152].

Dies verdeutlicht, dass die Modellierung des ionenaustauschbedingten Spannungsaufbaus und der gleichzeitig ablaufenden Spannungsrelaxation zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur ansatzweise erfolgen kann [21]. Für das Verständnis der physikalischen Phänomene des chemischen Vorspannens und für dessen Weiterentwicklung ist dieser Umstand leider durchaus kritisch, denn der Form des mechanischen Spannungsprofils kommt besondere Bedeutung zu [132].

⁶ Die in der wissenschaftlichen Literatur dokumentierten Molekulardynamik-Simulation zu diesen Vorstellungen liefern ein geteiltes Bild. KRESKI und VARSHNEYA [140] unterstützen diese Ansicht, TANDIA und VARGHEESE [141] beschreiben den Spannungsaufbau dagegen als rein elastisches Phänomen ohne plastischen Umbau der Umgebung des Kalium-Ions.

⁷ Die komplexen Hintergründe dieses Modells, die den Rahmen dieses Kapitels zweifelsfrei bei Weitem übersteigen würden, sei an dieser Stelle auf Arbeiten von CREUS [146], FLÜGGE [147] sowie SKRZYPEK und HETNARSKI [148] verwiesen.

Die Bedeutung der Form des mechanischen Spannungsprofils

Der elastisch von der Glasstruktur aufgenommene Anteil der durch den Kalium-Natrium-Ionenaustausch verursachten mechanischen Spannungen ist nicht nur für den Grad der Festigkeitssteigerung des Werkstück verantwortlich, sondern auch für dessen Bruchbild [6, 136, 153]. Dabei spielen die Ausdehnung der Druckspannungszone senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche („Tiefe der verspannten Zone“) und die Verteilung der Absolutwerte der Spannungen in diesem Bereich die entscheidenden Rollen.

Die Anforderungen an die Tiefe der Druckspannungszone beschränken sich im Wesentlichen auf einen Mindestwert, sodass sich die Spitzen der Oberflächenanrisse nicht im Bereich der Zugspannungen am Ende der ionenausgetauschten Schicht befinden (Abb. 2.6) [15]. Wäre dies der Fall, würde der Rissfortschritt gegenüber dem unbehandeltem Grundglas sogar noch begünstigt und die Wirkung des chemischen Vorspannens entsprechend umgekehrt werden. Als einen ersten Anhaltspunkt wird dabei im Rahmen der üblichen Anwendungen im Multimedia-, Solar-, Verkehrs- und Sicherheitsbereich von rund 30 µm Mindesteindringtiefe der Kalium-Ionen (Formel 2-10) ausgegangen [9, 154].

Die Verteilung der Absolutwerte der Spannungen in den ionenausgetauschten Volumenbereichen des Glases sollte grundsätzlich so gestaltet werden, dass der Spannungsintensitätsfaktor eine abnehmende Funktion der Risstiefe ist [155, 156]⁸. Damit bleiben tiefe Anrisse unter äußerer Belastung zunächst stehen, während Risse mit geringer Tiefe solange stabil wachsen, bis alle Risse eine definierte kritische Tiefe erreichen und nahezu gleichzeitig instabil werden [24, 156]. Auf diese Weise können auch vor dem Bruch des Werkstückes bereits sichtbare Oberflächenanrisse auftreten und eine Warnfunktion übernehmen [6, 24, 160]. Für ein derartiges „Engineered Stress Profil“ (ESP) muss zum einen das Maximum der Druckspannungen deutlich unterhalb der Glasoberfläche liegen und zum anderen ein großer Gradient zwischen den Absolutwerten an der Oberfläche und im Spannungsmaximum bestehen [160-162].

2.2.5 Makroskopische Eigenschaftsänderungen des Glases

Neben dem beschriebenen Aufbau von mechanischen Spannungen im Glas und der damit verbundenen Steigerung der Gebrauchsfestigkeit als grundlegendes Ziel des chemischen Vorspannens werden durch den Kalium-Natrium-Ionenaustausch weitere Eigenschaften modifiziert:

- die Mikrohärtigkeit steigt um ca. 10 bis 20 % [6, 68, 163, 164],
- die chemische Beständigkeit sinkt leicht [165, 166],
- die Glaswerkstücke weisen eine erhöhte Thermoschockbeständigkeit auf [6],
- der elektrische Widerstand wird vermindert [6] und
- der Transformationsbereich des Glases wird zu höheren Temperaturen verschoben [153].

⁸ Der theoretische Hintergrund dieser Vorstellung wird in Arbeiten von GREEN ET AL. [157], TANDON und GREEN [158] sowie SGLAVO ET AL. [159] anschaulich dargestellt.

2.3 Nachweis der Eigenschaftsänderungen

Auf dem Weg zu einer technologischen Alternative für das chemische Vorspannen dünner Gläser war neben der Kenntnis der in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten naturwissenschaftlichen Grundlagen auch ein fundiertes Wissen über die ingenieurwissenschaftlichen Werkzeuge zur Detektion der durch den Prozess modifizierten Glaseigenschaften notwendig. Nur so ließen sich experimentelle Ergebnisse sinnvoll diskutieren und korrekte Schlussfolgerungen für Folgemaßnahmen ableiten. Aus der Vielfalt der hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen (Kap. 2.2) spielen dabei im Hinblick auf die angestrebte Prozessentwicklung lediglich vier eine signifikante Rolle:

- die makroskopische Festigkeitssteigerung des glasigen Werkstückes,
- die durch die Kinetik des Kalium-Natrium-Ionenaustausches erforderliche Dauer des Verfestigungsprozesses,
- die Form des mechanischen Spannungsprofils unterhalb der ionenausgetauschten Glasoberfläche, die die Effizienz des chemischen Vorspannens bestimmt, und
- der Anstieg der Mikrohärtigkeit, der die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung neuer festigkeitsmindernder Oberflächenanrisse reduziert.

Dementsprechend sollen im Folgenden Möglichkeiten zur Detektion dieser Modifizierungen und die Auswertung derartiger Messungen diskutiert werden.

2.3.1 Festigkeitssteigerung

Die Werkstückfestigkeit des im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Flachglases wird in aller Regel durch Biegeversuche charakterisiert [24, 167, 168]. Die dafür vorrangig zum Einsatz kommenden Drei- und Vierpunktbiegungen (DIN EN 993-6 [169] und DIN EN 1288-3 [170]) weisen jedoch im Hinblick auf die Untersuchung dünner Gläser mit Anwendung im Multimedia-, Solar-, Verkehrs- und Sicherheitsbereich zwei entscheidende Nachteile auf. Durch die Verwendung stabförmiger Prüfkörper wird zum einen in erster Linie die mechanische Beschaffenheit der Probenkanten und damit letztendlich die Güte der maschinellen Probenherstellung geprüft [24, 171]. Zum anderen entsteht mit diesen Methoden lediglich ein einachsiger Spannungszustand im Prüfkörper [172]. Da in den genannten Anwendungsgebieten jedoch die Werkstückkanten generell gut vor mechanischen Einflüssen geschützt werden können und vorrangig komplexe Spannungszustände in der Probenmitte auftreten, muss eine mehrachsige Festigkeitsprüfung zum Einsatz kommen, die weitgehend unabhängig von den Bedingungen an den Kanten ist [10, 173].

Beide Anforderungen erfüllen kann der Doppelringversuch, bei dem eine scheibenförmige Probe auf einem unteren Stützring positioniert und durch einen oberen Lastenring stufenlos ansteigend mit Druck beaufschlagt wird (Abb. 2.7) [21, 171]. Durch die konzentrische Anordnung beider Ringe bildet sich so im Zentralbereich der konvex gebogenen Probenunterseite ein in alle Richtungen gleichmäßiges Zugspannungsfeld aus, welches aufgrund der flächenhaften Begrenzung durch den Lastenring nach außen hin stark abnimmt [171, 173]. Auf diese Weise spielt im Gegensatz zur Drei- und Vierpunktbiegung die geometrische Ausrichtung der Oberflächendefekte keine Rolle und die Spannung an der Probenkante entspricht nur ca. 30 % des Maximalwertes innerhalb des Lastenrings [171].

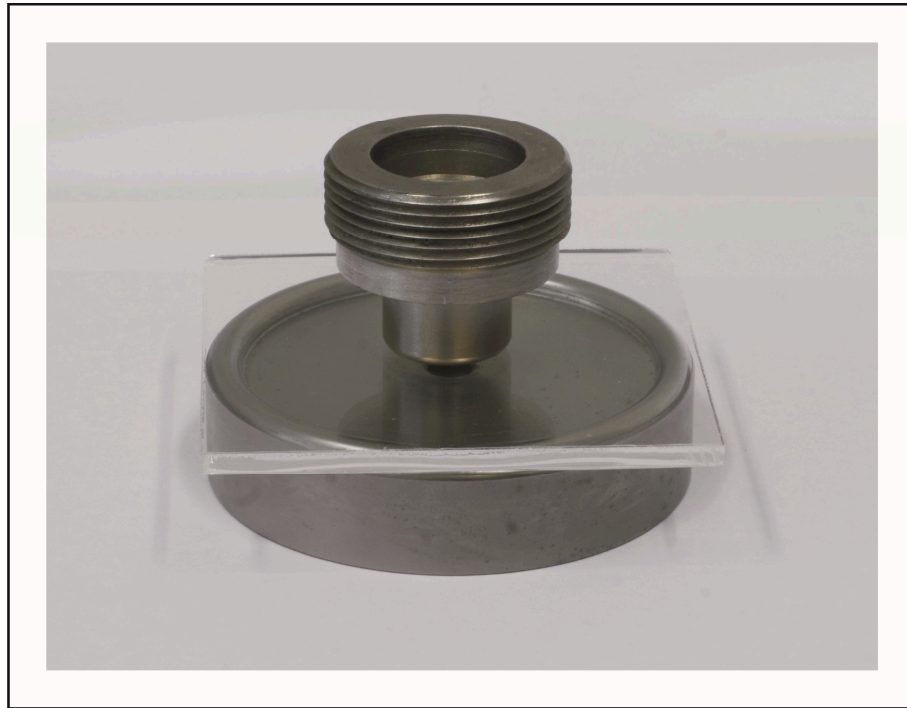


Abbildung 2.7: Prinzipielle Prüfanordnung des Doppelringversuches mit unterem Stützring, darauf aufliegender, scheibenförmiger Glasprobe und konzentrisch ausgerichteten oberen Lastenring.

Bei der durch DIN EN 1288-2 [171] definierten Auswertung der Messungen und der finalen Berechnung der Biegefestigkeit σ_B aus der detektierten Höchstkraft beim Bruch, der Probengeometrie und der Querkontraktionszahl des Glases ist die Berücksichtigung der folgenden Aspekte maßgeblich [171]:

- Es dürfen nur diejenigen Messungen ausgewertet werden, bei denen der geometrische Bruchausgang innerhalb des vom Lastenring begrenzten Bereiches liegt (Abb. 2.8) [171]. Um dies nachvollziehen zu können, ist die Probenoberseite mit einer dünnen Polymerfolie zu bekleben, die die Bruchstücke des Glases nach erfolgter Prüfung zusammenhält.
- Die mit zu detektierende Durchbiegung der Scheibe beim Bruch darf die Dicke des Glases nicht überschreiten [171]. Die andernfalls auftretenden lokalen Spannungsüberhöhungen unter den Schnitten des Lastrings lassen die in DIN EN 1288-2 [171] beschriebene Anwendung der linearen Biegetheorie nicht mehr zu [171]. Stattdessen bedingen sie eine ungleich aufwendigere Analyse über die Methodik der Finiten Elemente [173].
- Die ermittelten Festigkeitswerte sind grundsätzlich von der Probengröße abhängig, wobei sich bei der Verwendung kleiner Scheiben („R30“: 66 · 66 mm Kantenlänge) etwas höhere Werte ergeben als bei der Standardgröße („R45“: 100 · 100) [171].

Da – wie in Kapitel 2.1 dargestellt – die festigkeitsbedingenden Oberflächenanrisse statistisch in Form und Anzahl auf jeder Probe vorliegen, kann die mit dem Doppelringversuch ermittelte Biegefestigkeit σ_B nicht im Sinne eines Materialkennwertes angesehen werden [74, 168]. Darüber hinaus entzieht sich die Angabe der Größe und Position der tatsächlich auf der Oberfläche des jeweiligen Werkstückes vorhandenen Defekte weitestgehend einer exakten messtechnischen Erfassung mit vertretbarem Aufwand [74]. Beides führt dazu, dass sich im Rahmen der statistischen Bruchmechanik der Anpassung einer

geeigneten Wahrscheinlichkeitsverteilung an die mit Hilfe des Doppelringversuches gemessenen Festigkeitswerte bedient und auf diese Weise die Statistik der Defektverteilung berücksichtigt wird [74, 168, 174]. Somit definiert die erhaltene Bruchwahrscheinlichkeit, mit welcher Erwartung das geprüfte Bauteil unter einer bestimmten äußeren Spannung versagt [74, 175]. Zur Absicherung und Verallgemeinerung ist dabei auch die Angabe eines Vertrauensbereiches für die jeweilige Messreihe und die dazu erfolgten statistischen Betrachtungen notwendig [175].



Abbildung 2.8: Bruchbilder zweier per Doppelringversuch geprüfter Flachglasscheiben; links: geometrischer Bruchausgang innerhalb des vom Lastenring begrenzten Bereiches (Probenmitte, gültiger Versuch), rechts: geometrischer Bruchausgang von oberer Probenkante (ungültiger Versuch).

Grundsätzlich kann die Beschreibung der Versagenswahrscheinlichkeit mit einer ganzen Reihe von mathematischen Modellen, wie z. B. der Normal-, Binomial- oder POISSON-Verteilung, durchgeführt werden [176-178]. Aus Gründen der hohen Flexibilität hat sich dabei für die statistische Beschreibung von Festigkeitswerten technischer Erzeugnisse im Allgemeinen und derjenigen spröder Werkstoffe im Speziellen die WEIBULL-Verteilung durchgesetzt [10, 168, 175, 179].

Bevor diese jedoch zum Einsatz kommen kann, ist die Gesamtheit aller in der Versuchsreihe per Doppelringversuch ermittelten Festigkeitswerte – die sog. Stichprobe – zunächst auf „Normalverteilung“ hin zu überprüfen [179, 180]. Diese Aufgabe übernehmen spezielle statistische Anpassungstests, wie z. B. diejenigen nach KOLMOGOROFF-SMIRNOFF oder ANDERSON-DARLING, die sich jedoch erst ab einem Stichprobenumfang von 20 durchführen lassen [168, 173, 179-181]. Soll trotzdem eine kleinere Messreihe angepasst werden, sind die Ergebnisse ausschließlich stichprobenspezifisch und entsprechend nicht verallgemeinerungsfähig [168, 182, 183].

Liegt eine „Normalverteilung“ vor, kann auf der Grundlage der Theorie des schwächsten Kettengliedes („weakest link theory“) die Anwendung einer zweiparametrischen WEIBULL-Verteilung erfolgen [75, 180, 184-186]:

$$G(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1 - e^{-(x/\sigma_0)^m}, & x > 0 \end{cases} \quad (2-19)$$

G - Verteilungsfunktion (\triangleq Bruchwahrscheinlichkeit)
 x - Merkmalswert (\triangleq gemessene Spannung)
 σ_0 - charakteristischer Wert
 m - WEIBULL-Modul

Die Darstellung der Bruchwahrscheinlichkeit wird damit im Wesentlichen über zwei Parameter realisiert. Zum einen definiert der charakteristische Wert diejenige äußere Belastung, unter der 63,2 % aller Gläser der Stichprobe bereits gebrochen waren [175, 179, 187]. Zum anderen ist der WEIBULL-Modul ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte und damit für die Zuverlässigkeit der Stichproben spezifischen Bruchvorhersage [74, 175].

Auch für die analytische Ermittlung der beiden Parameter existiert wiederum eine große Anzahl von statistischen Verfahren, die z. B. bei WILKER [175] und SACHS [176] in ausführlicher Weise diskutiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kommt dabei die Methodik nach DIN EN 843-5 [188] zum Einsatz, die zunächst den per Doppelringversuch gemessenen Biegefestigkeiten Schätzungen für eine Versagenswahrscheinlichkeit zuordnet [74, 175]. Die erst auf dieser Grundlage mögliche und über die Anpassung von σ_B und m stattfindende Annäherung der WEIBULL-Verteilung übernehmen dann in aller Regel Statistikprogramme auf Basis von DIN EN 61649 [74, 175, 179, 187]. Darüber hinaus wird für die übliche Darstellung der Funktion als Gerade im Wahrscheinlichkeitsnetz ein doppeltes Logarithmieren des X-Y-Koordinatensystems verwendet (Abb. 2.9) [175, 179]:

$$x = \ln x \quad (2-20)$$

$$y = \ln(-\ln(1 - G(x))) \quad (2-21)$$

x - Merkmalswert (\triangleq gemessene Spannung)
 y - Ausfallwahrscheinlichkeit
 G - Verteilungsfunktion (\triangleq Bruchwahrscheinlichkeit)

Da die auf diese Weise berechnete WEIBULL-Gerade lediglich einen stichprobenspezifischen Charakter aufweist und sich demzufolge auch unter grundsätzlich gleichen Versuchsbedingungen ändert, muss für die angestrebte Verallgemeinerung weiterhin ein Vertrauensbereich der Anpassung (Konfidenzintervall) definiert werden [175, 179]. Dabei ist die mit Hilfe von Tabellenwerten nach DIN 55303-7 [180] iterativ durchzuführende Bestimmung einer 5%igen Unter- und 95%igen Obergrenze (Perzentile) üblich (Abb. 2.9) [175]. Beide begrenzen dann einen Bereich, in dessen Grenzen die WEIBULL-Gerade mit einer Aussagewahrscheinlichkeit von 90 % liegt [175].

2.3.2 Kalium-Natrium-Ionenaustausch

Grundsätzlich eignet sich zur Detektion von Glaszusammensetzungen und damit auch der Kalium- bzw. Natriumkonzentration eine ganze Reihe von Methoden der Festkörperanalyse, zu denen zum einen Ionenstrahltechniken wie

- die Partikel-induzierte Röntgenemission (englisch „particle induced X-ray emission“, PIXE) [189, 190] oder
- die Sekundärionen-Massenspektrometrie (englisch „secondary ion mass spectrometry“ SIMS) [191, 192]

zählen. Zum anderen kommen dafür Röntgenanalyseverfahren wie

- die Röntgenfluoreszenzanalyse (englisch „X-ray fluorescence spectrometry“, XRF) [193] oder
- die Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (englisch „energy dispersive X-ray spectroscopy“, EDX; auch „Elektronenstrahlmikroanalyse“, englisch „electron microprobe analysis“, EMPA) [194-197]

infrage. Da vor allem zu Beginn der angestrebten Prozessentwicklung vordergründig Überblicksmessungen mit vergleichsweise wenig Präparationsaufwand durchgeführt werden mussten, bot sich die letztgenannte Methodik des EDX für die vorliegende Arbeit an. Hierbei wird die ionenausgetauschte Glasoberfläche selbst oder ein Schliff senkrecht zu dieser im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einem Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt [198, 199]. Daraufhin entsteht für alle in der Probe enthaltenen Elemente eine jeweils charakteristische Röntgenstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge, die durch einen speziellen Detektor erfasst werden kann [199].

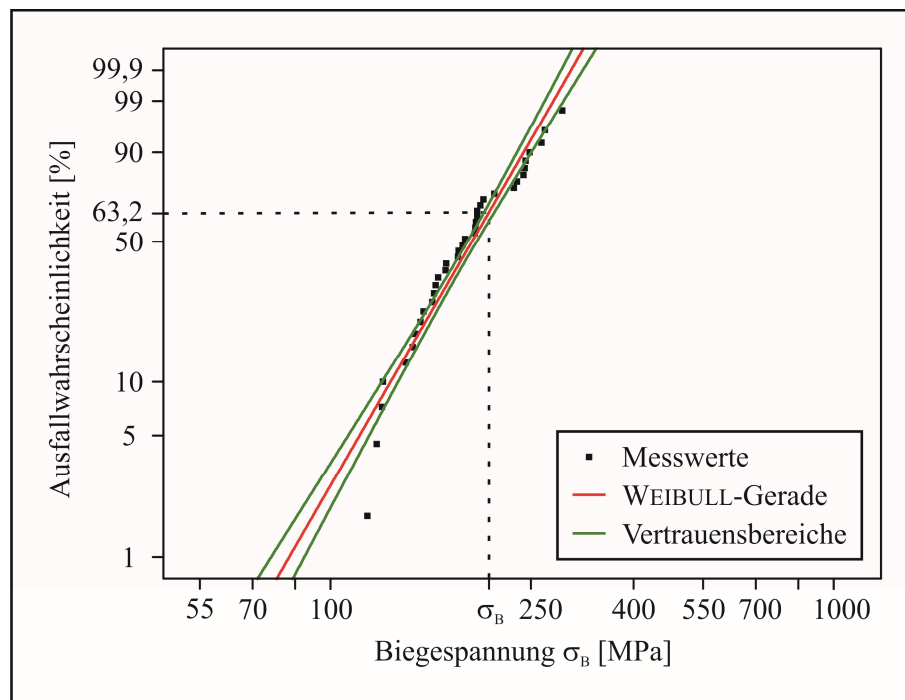


Abbildung 2.9: WEIBULL-Verteilung von Festigkeitswerten im doppelt logarithmierten Koordinatensystem.

Der kritische Punkt in Hinblick auf die angestrebte Analyse des Kalium-Natrium-Ionenaustausches ist dabei die Verdampfung bzw. Diffusion der Alkali-Ionen unter dem Einfluss des Elektronenstrahls [200-202]. Um die daraus resultierende Verfälschung der Konzentrationswerte zumindest einzudämmen, sind gewisse Gegenmaßnahmen zu ergreifen, die hauptsächlich aus einer geringen Beschleunigungsspannung, einem niedrigen Probenstrom und der Nutzung eines leicht defokussierten Elektronenstrahls bestehen [109, 201]. Nur so kann bei der Bestimmung der Alkali-Konzentration ein Einzelwert-Fehler im niedrigen zweistelligen Bereich realisiert werden, womit sich mit der Methodik auch annähernd quantitative Alkali-Analysen durchführen lassen [109].

Zur Konzentrationsanalyse wird die dem Elementanteil in der Probe proportionale Intensität der Röntgenstrahlung über die Energie der Röntgenquanten (Wellenlänge) aufgetragen. Das sich daraus ergebende Spektrum kann dann mit Software-Unterstützung hinsichtlich Peaklage und Intensitätsverteilung analysiert werden, was letztendlich zur qualitativen und quantitativen Probenzusammensetzung führt.

Neben derartigen Einzelmessungen, mit denen sich z. B. Kalium- und Natriumanteil auf der direkten Glasoberfläche bestimmen lassen, spielen für die Charakterisierung des Ionenaustausches vor allem die Kaliumkonzentrationsänderungen senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche die entscheidende Rolle [203]. Zur Detektion werden die Proben entsprechend der Prinzipskizze in Abbildung 2.10 getrennt und auf der dabei entstehenden Schnittfläche Punktmessungen von der ehemals ionenausgetauschten Oberfläche in Richtung des ursprünglichen Glasvolumens durchgeführt („Linescan“). Zur Erhöhung der Vergleichbarkeit der Einzelmessungen untereinander bietet sich dabei die Nutzung eines „inneren Standards“ an. Da – wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt – der Kalium-Natrium-Ionenaustausch weitestgehend unabhängig vom silicatreichen Grundgerüst des Glases verläuft, sollten hierfür bei der Auswertung jedes Einzelspektrums die Kaliumzählraten auf diejenigen des Siliciums normiert werden.

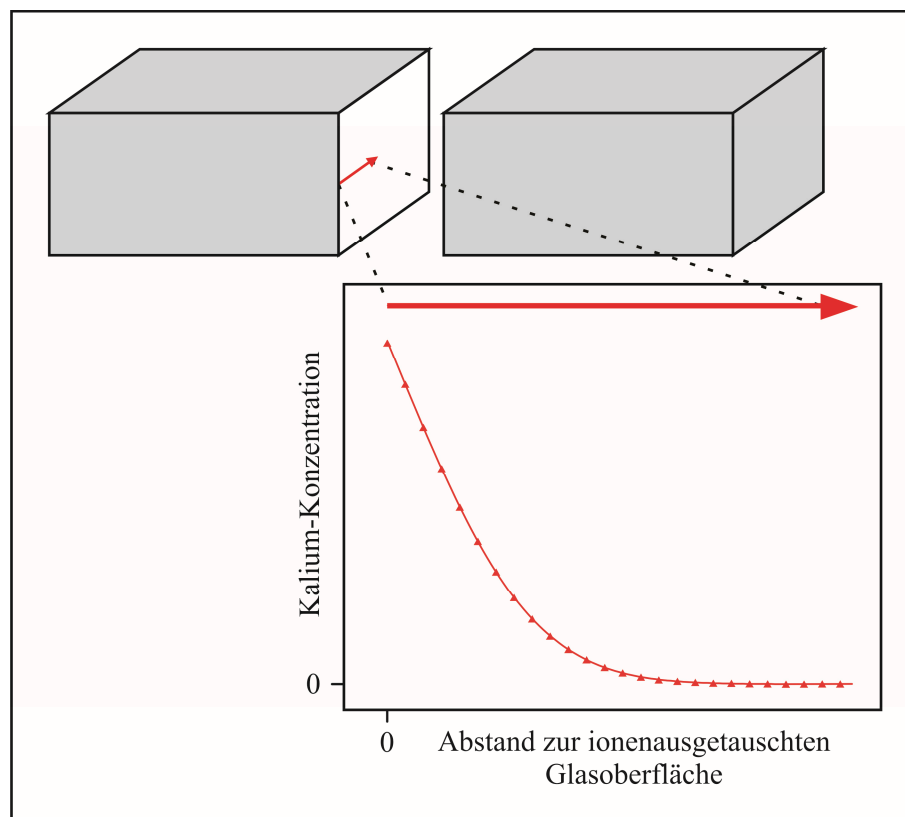


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Probenpräparation für EDX inklusive Linescan senkrecht zu einer ionenausgetauschten Probenoberfläche (grau) und für einen konzentrations- und ortsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten typisches Kalium-Profil inkl. Fit.

Nach einer derartigen Bestimmung des orts aufgelösten Kaliumanteils aus den Punktmessungen kann die Kinetik der Interdiffusion über den Diffusionskoeffizienten beschrieben werden (Kap. 2.2.2). Dazu

wird im Falle eines konzentrations- und ortsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten Formel 2-10 über die Variation von \tilde{D} rechnergestützt an das detektierte Kalium-Profil angefügt (Abb. 2.10). Für den Prozess des chemischen Vorspannens ist dabei vor allem die Eindringtiefe der Kalium-Ionen entscheidend, da sie als erster Anhaltspunkt der Tiefe des durch den Ionenaustausch verspannten Volumenbereiches angesehen werden kann. Diese „Reichweite“ der Diffusion wird bei technischen Prozessen aus der Analogie zu atomistischen Betrachtungen heraus üblicherweise so definiert, dass 99 % aller diffundierenden Teilchen „dahinter“ liegen [102]:

$$X_K = \sqrt{6 \cdot \tilde{D} \cdot t} \quad (2-22)$$

X_K - Eindringtiefe der Kalium-Ionen
 \tilde{D} - Interdiffusionskoeffizient
 t - Dauer des Ionenaustausches

Werden die beschriebenen Messungen weiterhin bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, kann auf Grundlage der jeweiligen Diffusionskoeffizienten auch die Aktivierungsenergie des Ionenaustausches bestimmt werden (Kap. 2.2.1). Diese ergibt sich aus der Steigung der sog. Arrhenius-Auftragung $\ln D$ über $1/T$ [102, 204-207].

2.3.3 Mechanische Spannungen

Der Form des mechanischen Spannungsprofils unterhalb der ionenausgetauschten Glasoberfläche wird bezüglich der letztendlichen Festigkeitssteigerung des Werkstückes die zentrale Bedeutung zu Teil (Kap. 2.2.4). Aus diesem Grund kann die per EDX detektierte und damit lediglich einen ersten Anhaltspunkt repräsentierende Eindringtiefe der Kalium-Ionen (Kap. 2.3.2) nicht zu dessen vollständiger Charakterisierung genügen.

Den entsprechenden Anforderungen hinsichtlich der Bestimmung des Maximalwertes der mechanischen Spannungen und der Tiefe des verspannten Volumenbereiches werden dagegen grundsätzlich drei Methoden gerecht:

- Oberflächenrefraktometer (engl. „Differential Surface Refractometer“, DSR oder „Stratorefractometer“ [15, 24, 208]) detektieren über Unterschiede in den Oberflächenbrechzahlen die kritischen Winkel der Totalreflexion, woraus sich die Spannungsverteilung im verfestigten Glaswerkstück berechnen lässt [208]⁹.
- Die sog. Streulichtmethode (engl. „Scattered Light Technique“), die z. B. von ABEN und GUILLEMET [208] ausführlich diskutiert wird, nutzt die senkrecht zu einer mit polarisiertem Licht durchstrahlten Glasprobe entstehenden Streulichtstreifen, um über deren Abstandsbestimmung die mechanischen Spannungszustände in der Probe zu kalkulieren [100, 209, 210]. Mit der Anfertigung eines geeigneten Schliffes und der stufenweisen Abtragung der ionenausgetauschten Oberfläche lässt sich damit auch die Spannungsverteilung im ursprünglichen Glasvolumen charakterisieren [99, 136].

⁹ Für die umfangreichen Grundlagen dieses Messprinzips sei an dieser Stelle lediglich auf die Darstellungen von ABEN und GUILLEMET [208] sowie GY [24] verwiesen.

- Wird das Glas analog zur Probenpräparation für die EDX-Linescans (Abb. 2.10, Kap. 2.3.2) senkrecht zur ehemaligen Oberfläche geschnitten und anschließend von dieser Schnittfläche Dünnschliffe angefertigt, können die klassischen spannungsoptischen Methoden zum Einsatz kommen [24, 211].

Da eine über EDX-Messungen hinausgehende Charakterisierung des mechanischen Spannungsprofils lediglich in ausgewählten Optimierungsschritten erforderlich sein wird, steht bei der Auswahl eines dafür geeigneten Verfahrens ganz klar die Messgenauigkeit im Fokus. Damit kann trotz des hohen Präparations- und Messaufwandes nur die letztgenannte Methode der klassischen Spannungsoptik das Mittel der Wahl sein.

Deren Grundlage bildet das physikalische Phänomen, dass der optisch isotrope Werkstoff Glas unter dem Einfluss mechanischer Spannungen zu einem optisch anisotropen und damit doppelbrechenden Medium wird [15, 168, 212, 213]. Bei der zugrundeliegenden und sehr komplexen Kombination aus Festkörpermechanik und Optik¹⁰ sind bezüglich der angestrebten Quantifizierung der mechanischen Spannungen vor allem die folgenden drei Aspekte entscheidend [213]:

- Licht wird in diesem Fall nicht quantenmechanisch, sondern als elektromagnetische Schwingung betrachtet [212, 213].
- Liegen mechanische Spannungen am Glaswerkstück an, kommt es aufgrund des optisch anisotropen Werkstoffcharakters zu einer Aufspaltung des Lichtes in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl [213-215].
- Es besteht eine direkte Analogie zwischen der Optik einachsiger Kristalle und der Festigkeitslehre auf Basis zweiachsiger Spannungszustände [213].

Dementsprechend weisen ordentlicher und außerordentlicher Strahl nach Passieren des verspannten Glases eine Phasenverschiebung („Gangunterschied“) auf [211, 212, 214]:

$$\delta = d(n_1 - n_2) \frac{v_L}{c} \quad (2-23)$$

δ - Gangunterschied
 d - Probendicke
 n - Brechungsindex
 v_L - Lichtgeschwindigkeit in Luft
 c - Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Den Umstand, dass diese proportional zur Größe der Spannungen im Werkstück ist, spiegelt das spannungsoptische Grundgesetz („Hauptgleichung der Spannungsoptik“) wieder [208, 211]:

$$\sigma = \frac{\delta}{S \cdot d} \quad (2-24)$$

σ - mechanische Spannung
 δ - gemessener Gangunterschied
 S - spannungsoptische Konstante
 d - Probendicke

Die Messung der Phasenverschiebung erfolgt dabei in einem klassischen optischen Mikroskop, das mit zwei gekreuzten Polarisatoren erweitert ist, die jeweils eine 45°-Orientierung zur optischen Hauptachse der Probe aufweisen („Polarisationsmikroskop“, Abb. 2.11) [208, 216].

¹⁰ Darstellungen in zusammenfassender Form übernehmen z. B. KLEBER ET AL. [214], ABEN und GUILLEMET [208] oder LEEDER und BLANKENBURG [215].

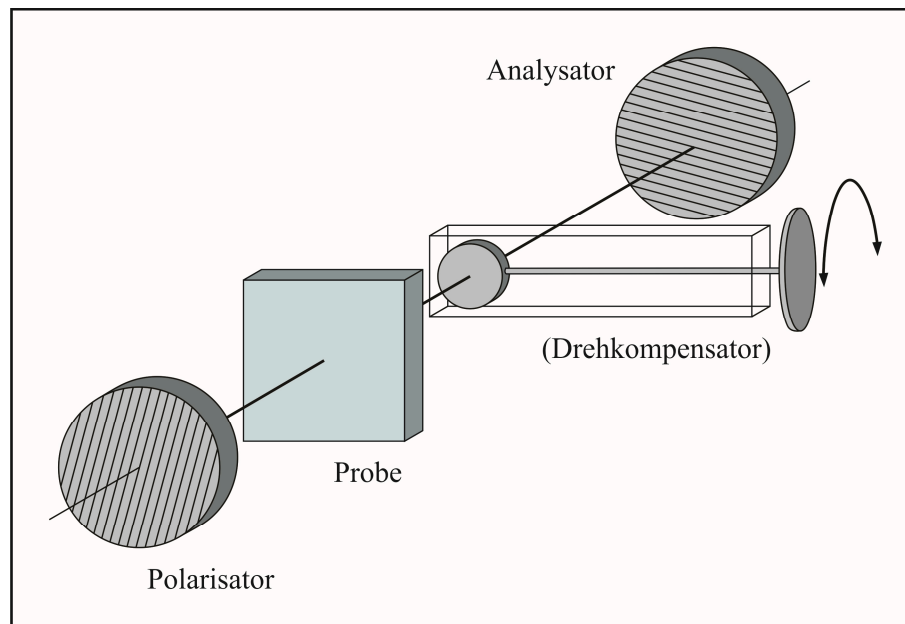


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der spannungsoptischen Apparatur in einem optischen Mikroskop inkl. optionalem Drehkompensator zur Messung des in der Probe hervorgerufenen Gangunterschiedes.

Die weiterhin notwendige Bestimmung der werkstoffspezifischen spannungsoptischen Konstante läuft über einen Eichversuch ab, bei dem das Grundglas z. B. mittels Drei- oder Vierpunktbiegung einer definierten äußeren Belastung ausgesetzt und gleichzeitig im Polarisationsmikroskop charakterisiert wird [208, 213]. Hierzu kann die in Abbildung 2.12 dargestellte Apparatur zum Einsatz kommen, die eine Messung der Auslenkung der stabförmigen Probe und damit auch die Ermittlung der aufgetragenen Kraft ermöglicht [217, 218]:

$$F = \frac{2fEh^3b}{3l^2a} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{a}{l} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2-25)$$

F	- Kraft
f	- Auslenkung
E	- Elastizitätsmodul
h	- Höhe der Probe
b	- Breite der Probe
l	- Abstand der Schneiden
a	- Abstand zwischen Auflage und Schneide

Nach DIN 51110-1 [219] ergibt sich daraus der theoretische Spannungszustand in der Randfaser des Biegestabes zu:

$$\sigma = \frac{3F(l-a)}{2bh^2} \quad (2-26)$$

σ	- Spannung
F	- Kraft
l	- Abstand der Schneiden
a	- Abstand zwischen Auflage und Schneide
b	- Breite der Probe
h	- Höhe der Probe

Die gleichzeitig detektierte Phasenverschiebung in demselben Bereich des Biegestabes erlaubt schließlich die Berechnung der spannungsoptischen Konstanten [220]:

$$S = \frac{\Delta\delta}{h} \cdot \frac{1}{\sigma}$$

(2-27)

- S - spannungsoptische Konstante
- δ - gemessene Phasenverschiebung (Gangunterschied)
- h - Höhe der Probe
- σ - Spannung

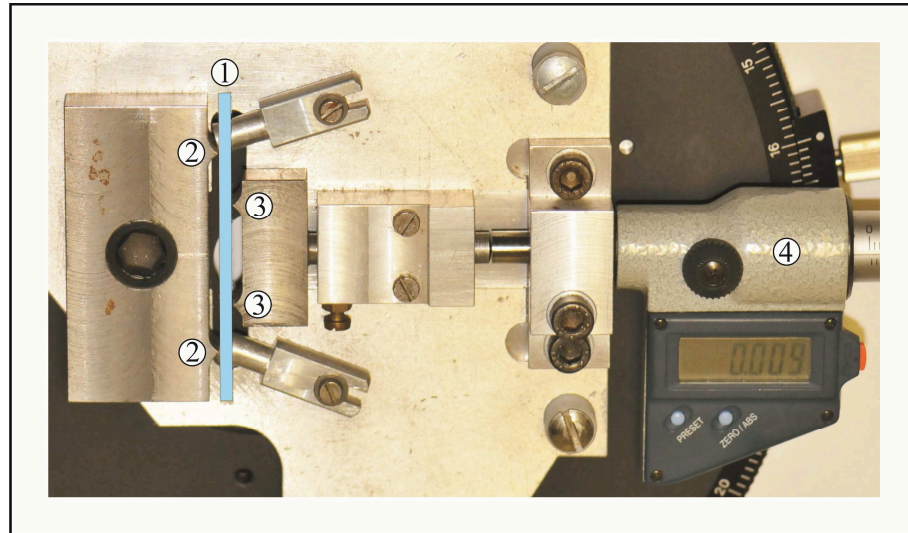


Abbildung 2.12: Messapparatur zur Bestimmung der spannungsoptischen Konstanten inkl. Glasstab unter Vierpunktbiegebeanspruchung: 1) Glasbalken im Strahlengang des Polarisationsmikroskops, 2) Schneiden der Biegevorrichtung, 3) Auflage der Biegevorrichtung, 4) Feinmessschraube mit elektronischer Anzeige zur Druckbeanspruchung.

Die dafür grundlegende experimentelle Quantifizierung des Gangunterschiedes lässt sich im Polarisationsmikroskop im Wesentlichen mit Hilfe zweier Methoden durchführen [221]. Auf der einen Seite kann über das Auszählen von Isochromaten, die geometrische Orte gleicher ganzzahliger Phasenverschiebungen darstellen, deren Ordnung und damit der ortsabhängige Spannungswert bestimmt werden. Diese in ASTM C-1422 [211] definierte und z. B. von VARSNEYA [222] anschaulich beschriebene Vorgehensweise birgt jedoch bei der Analyse chemisch verfestigter Gläser gravierende Problematiken in sich. Da besonders in unmittelbarer Nähe der ursprünglich ionenausgetauschten Oberfläche hohe Spannungsgradienten auf vergleichsweise sehr engem Raum auftreten, lassen sich die Isochromaten in diesem entscheidenden Bereich nur sehr schwer voneinander trennen [24, 211]. Darüber hinaus sind für diese Methode relativ dicke Schliffe von ca. 1 mm Dicke anzufertigen, womit die Wahrscheinlichkeit einer perspektivischen Verkürzung und damit der Überlappung von Isochromaten verschiedener Ordnungen steigt [100, 211]. Beide Aspekte führen zu einer hochgradig subjektiven Auswertung.

Auf der anderen Seite kann das Polarisationsmikroskop zwischen Probe und Analysator mit einem Kompensator in Diagonalstellung (45° zur Schwingungsrichtung des Lichtes) erweitert werden (Abb. 2.11) [214-216, 223]. Da diese spannungsoptische Komponente grundsätzlich aus einer doppelbrechenden Platte besteht, deren effektive Dicke variiert werden kann, ist damit die Erzeugung eines Gangunterschiedes möglich, der die von der verspannten Glasprobe erzeugte Phasenverschiebung genau auslöscht bzw. „kompensiert“ [208, 224]. Bei der hierbei vorherrschenden Bauart der Drehkompensatoren wird dies über die Neigungsmöglichkeit der Kompensatorplatte um eine senkrecht zum Strahlengang des

Mikroskops liegende Achse realisiert [208, 225]. Ist der Neigungswinkel vollständiger Auslöschung detektiert, kann mit Hilfe einer bauartspezifischen Kompensatorfunktion der Gangunterschied errechnet werden [221, 225]. Dessen Betrag entspricht dann der durch die Probe hervorgerufenen Phasenverschiebung [224]. Zwar spielt aufgrund der manuell durchzuführenden Festlegung des Auslöschungswinkels auch hier die Subjektivität des Bedieners eine Rolle, die Messung ist gegenüber der Methode des Auszählens der Isochromaten jedoch deutlich einfacher und schneller zu wiederholen. Damit kann eine Standardabweichung bei weitem genauer angegeben werden [208, 221].

Da wie oben erläutert die Messgenauigkeit im Mittelpunkt der angestrebten Charakterisierung der mechanischen Spannungen stehen soll, bietet sich ein Drehkompensator nach EHRINGHAUS an [222, 224, 226-229]. Die darin zum Einsatz kommende Kompensatorplatte besteht aus einer Kombination (Verkitung) von zwei je 1 mm dicken, parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatten in Subtraktionsstellung [214, 224-226]¹¹. Die dadurch hervorgerufenen winkelabhängigen Weglängen und Brechungsindizes führen über die Kompensatorfunktion schließlich zum Gangunterschied [216, 225]:

$$\delta = \frac{d}{\lambda} \left(\sqrt{\varepsilon^2 - \sin^2 i} - \frac{\varepsilon}{\omega} \sqrt{\omega^2 - \sin^2 i} \right) \quad (2-28)$$

δ	- Gangunterschied
d	- Dicke des Kompensators
λ	- Wellenlänge
ε	- Brechungsindex der außerordentlichen Welle
i	- Neigungswinkel des Kompensators
ω	- Brechungsindex der ordentlichen Welle

Neben dem auf diese Weise detektierten Maximalwert der mechanischen Spannungen kann auch die zweite grundlegende Anforderung an die Messmethode – die Bestimmung der Tiefe des verspannten Volumenbereiches – an denselben Dünnschliffen erfolgen. Hierfür sind nach Entfernung des Drehkompensators aus dem Strahlengang des Polarisationsmikroskops (Abb. 2.11) Aufnahmen von der Probenkante durchzuführen (Abb. 2.13). Dabei erscheint der verspannte Volumenbereich unterhalb der ursprünglich ionenausgetauschten Oberfläche als weißer Streifen, dessen Helligkeit ein Maß für die Intensität der Doppelbrechung darstellt. Wird der Farbverlauf über die Entfernung von der Probenkante aufgetragen und zwei Tangenten an das entstehende Profil angelegt, kann über den Schnittpunkt beider zumindest in einer ersten Näherung die Tiefe des verspannten Volumenbereiches lokalisiert werden (Abb. 2.13).

2.3.4 Mikrohärte

Die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung neuer festigkeitsmindernder Anrisse auf der Glasoberfläche wird maßgeblich durch deren Verformungswiderstand gegenüber härteren Körpern bestimmt [230-233]. Diese als Härte bezeichnete Werkstoffkenngröße wird durch den beim chemischen Verfestigen stattfindenden Kalium-Natrium-Ionenaustausch insofern beeinflusst, dass die in den oberflächennahen

¹¹ Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise von Drehkompensator nach EHRINGHAUS lässt sich z. B. bei SCHUMANN und KORNER [224] finden.

Volumenbereichen des Glases entstehenden Druckspannungen theoretisch auch das Eindringen härterer Körper erschweren [6, 68, 163, 164].

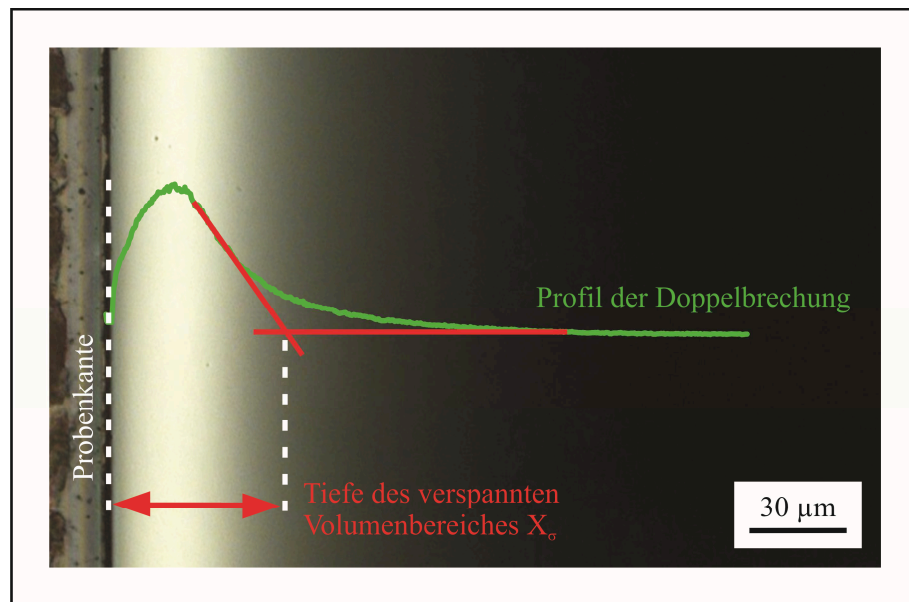


Abbildung 2.13: Spannungsoptische Aufnahme der Probenkante eines chemisch vorgespannten Glases (Dünnschliff) inkl. Auswertung zur Bestimmung der Tiefe des verspannten Volumenbereiches: Anlegen zweier Tangenten (rot) an das Profil der Doppelbrechung (grün) und Messung der Entfernung des Tangentenschnittpunktes zur Probenkante (rot).

Da hierbei die gemessenen Absolutwerte entscheidend vom angewandten Prüfverfahren und dessen Parametern abhängen, gilt die Härte nicht als fundamentale (physikalische) Materialeigenschaft und kann folglich auch nicht in SI-Einheiten angegeben werden [231, 232]. Stattdessen kommen prüfmethode-spezifische Referenzwertskalen¹² zum Einsatz, die sich zwar einer Korrelation untereinander und mit anderen Werkstoffkenngrößen weitestgehend entziehen, zumindest jedoch qualitativ vergleichende Aussagen zu unter gleichen Prüfbedingungen entstandenen Messwerten erlauben [231, 232, 235, 236]. Da sich weiterhin auch die Mehrachsigkeit und Inhomogenität der bei jedem Prüfverfahren auftretenden Spannungszustände deutlich voneinander unterscheiden, kann es auch keine einheitliche werkstoffphysikalische Interpretation der Härtewerte geben [231, 237]. Vielmehr existiert dafür zum gegenwärtigen Zeitpunkt mit Arbeiten von beispielsweise MARSH [86], SHAW und DESALVO [238] und CHIANG ET AL. [239, 240] lediglich eine Reihe von semi-empirischen Modellen [237].

Die Berechtigung der Vielzahl von Verfahren zur experimentellen Bestimmung der Härte lässt sich grundsätzlich mit einer starken Variation der Ausprägung elastischer Verformung, Oberflächenbeschaffenheit und Probenpräparationsmöglichkeit zwischen den verschiedenen Werkstoffgruppen begründen. Hierbei unterscheidet man die Prüfmethoden generell nach

¹² Eine Referenzwertskala definiert eine Reihe von Werte, die auf definierte Weise bestimmt oder durch Konvention vereinbart sind [232, 234].

- der Geschwindigkeit des Aufbringens der Kraft (quasistatisch oder dynamisch) [231, 236],
- der Form des Eindringkörpers (Kugel, Pyramide oder Kegel) [231] und
- dem Werkstoff des Prüfkörpers (gehärteter Stahl, Hartmetall oder Diamant) [231]¹³.

Deren gemeinsames Grundprinzip besteht darin, dass ein genormter Körper vergleichsweise hoher Härte in den zu prüfenden Werkstoff eindringt und die daraufhin bleibende plastische Verformung der Oberfläche als Maß für die Härte des Werkstoffes betrachtet wird [231]. Der Härtewert errechnet sich dann prinzipiell aus dem Quotient der aufgebrachten Prüfkraft und dieser Oberfläche [27, 231, 235, 241]:

$$H = \frac{F}{A} \quad (2-29)$$

H - Härtewert
 F - Prüfkraft
 A - Fläche der plastischen Verformungen auf der Probenoberfläche

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebten Messungen an verfestigten Glasoberflächen eignet sich dabei besonders das quasistatische Verfahren nach VICKERS, bei dem eine vierseitige Diamantpyramide mit einem Flächenöffnungswinkel von 136° in die Werkstoffoberfläche gedrückt wird (Abb. 2.14) [231, 232]. Die Vorteile dieser Methode manifestieren sich trotz des vergleichsweise hohen Zeitaufwandes für die Ausmessung des Prüfeindrucks und der starken Empfindlichkeit gegen Stöße und Erschütterungen vor allem in den folgenden drei Aspekten [231, 232]:

- Das Prüfverfahren eignet sich für Werkstoffe hoher Härte [231, 232].
- Aufgrund der Eindringkörperform gilt das Gesetz der proportionalen Widerstände und damit eine grundsätzliche Unabhängigkeit des ermittelten Härtewertes von der Prüfkraft [232].
- Die elastischen Anteile an der Gesamtverformung sind infolge der linear flach ansteigenden Spannungsverteilung im Vergleich zu anderen Prüfmethoden sehr gering [232].

Die Auswertung des verbleibenden Oberflächeneindrucks kann per Bildanalyzesystem unter der Annahme, dass dieser ein geometrisch getreues Abbild des Prüfkörpers darstellt, über die Vermessung der beiden Diagonalen auf der Ebene der ursprünglichen Glasoberfläche erfolgen (Abb. 2.14) [231-233]. Der Härtewert ergibt sich dann zu [235]:

$$H = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \approx 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (2-30)$$

H - Härtewert
 F - Prüfkraft
 d - Mittelwert beider Diagonalen

Darüber hinaus sind für die Sicherstellung der Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse untereinander neben einer sorgfältigen Kalibrierung der Messeinrichtung im Wesentlichen die vier folgenden Punkte entscheidend:

- Da bei der Prüfung vergleichsweise harter Werkstoffe wie Glas nur kleine Oberflächeneindrücke entstehen, ist hier besonders auf eine einheitliche Güte der Ausgangsoberfläche zu achten [233, 236]. Hierbei kommt es vor allem auf eine vollständige Entfettung an, da sonst Verfälschungen durch das Zusammenwirken von Oberflächenrauheit und Schmierung drohen [236].

¹³ Einen detaillierten Überblick mit Diskussion über jeweilige Vor- und Nachteile können z. B. Arbeiten von BLUMENAUER [231] oder HERRMANN ET AL. [232] liefern.

- Hinsichtlich der geometrischen Anforderungen an die Probe muss eine Mindestdicke von ein- einhalb Eindruck-Diagonalen eingehalten werden, um eine Beeinflussung des Härtewertes durch die Materialeigenschaften der Unterlage zu verhindern [231, 232]. Der gleiche Richtwert gilt zusätzlich für den Abstand der Messungen untereinander und von der Probenkante [231].
- Bei der Wahl einer für die Messung geeigneten Prüfkraft existieren für die angestrebten Mes- sungen an verfestigten Gläsern grundsätzlich zwei gegenläufige Kriterien. Auf der einen Seite sollte für eine möglichst hohe Empfindlichkeit die größte – aufgrund der Probendicke erlaubte – Prüfkraft gewählt werden [232]. Auf der anderen Seite dürfen sich an und um den Prüfkör- pereindruck keine Risse auf der Glasoberfläche ausbilden, da diese die Tiefe und damit auch die Größe des verbleibenden Eindrucks beeinflussen [242]. Weil der Grad der Rissbildung maß- geblich von der Prüfkraft abhängt und Glas ein sprödes Bruchverhalten zeigt (Kap. 2.1.2), müs- sen möglichst kleine Prüfkraft zum Einsatz kommen (Mikrolastbereich: $F \leq 1,96 \text{ N}$) [232, 242, 243]. Hierbei gilt jedoch die grundsätzliche Unabhängigkeit der ermittelten Härtewerte gegen- über der Prüfkraft nicht mehr, womit diese stets mit anzugeben ist [232, 244-246]¹⁴.
- Aufgrund der Vielfalt an möglichen Verfälschungen von Härtemessungen ist eine statistische Absicherung notwendig, die sich üblicherweise in der Durchführung mehrerer Messungen unter gleichen Bedingungen und der Angabe einer Standardabweichung äußert [232, 243].

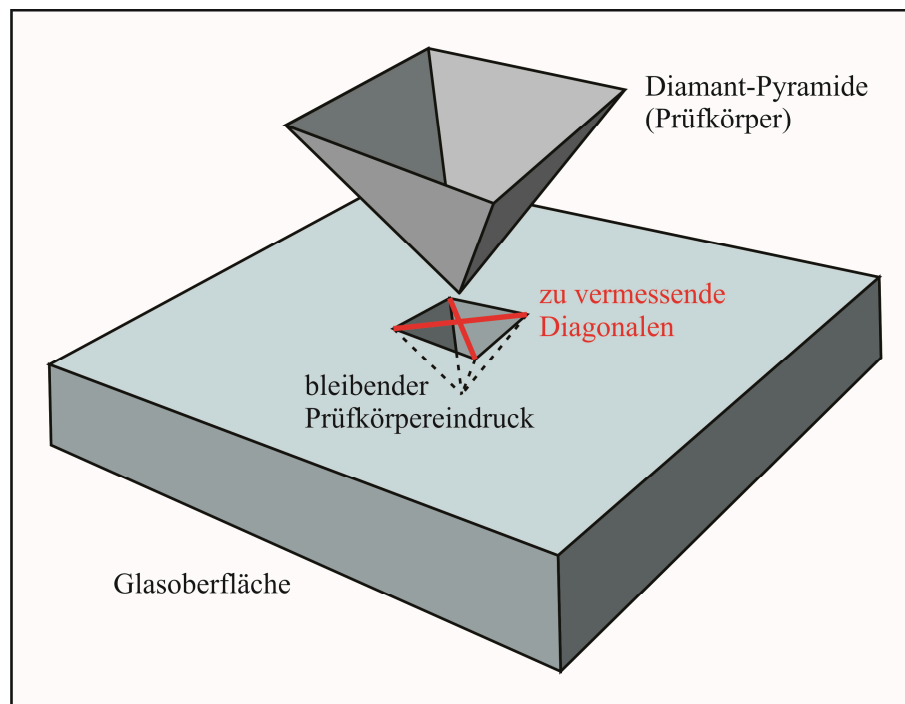


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Bestimmung der Härte nach VICKERS über das Eindringen einer Diamant-Pyramide in die Werkstoffoberfläche und das Vermessen der bleibenden Prüfkörpereindrücke (verändert nach: [237]).

¹⁴ Einen Überblick zur Lastabhängigkeit der Prüfergebnisse (engl. Indentation Size Effect (ISE)) liefert z. B. GONG [247].

Kapitel 3

Der Stand der Technik und Überlegungen zur Prozessoptimierung

Im Anschluss an das prinzipielle Verständnis der wissenschaftlichen Grundlagen zum chemischen Vorspannen und der Möglichkeiten zur Detektion der damit hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen (Kap. 2) konnte im Rahmen der angestrebten Prozessoptimierung auf das ingenieurwissenschaftliche Werkzeug der Systemtechnik (engl. systems engineering) zurückgegriffen werden. Diesem liegt das heuristische Prinzip zugrunde, das die Zerlegung komplexer Probleme in überschaubare und besser bearbeitbare Teilschritte vorsieht [248]. Ein Problemlösungszyklus besteht dabei aus

- der Zielsuche, die sich aus der Analyse der gegebenen Situation und der darauf basierenden Zielformulierung zusammensetzt,
- der Lösungssuche (Prozesssynthese), die sich in der Analyse verschiedener Realisierungsvarianten und einem konzeptionellen Entwurf des zu entwickelnden Prozesses ausdrückt, und
- der Lösungsauswahl, die die synthetisierte Lösung auf die gewünschten Funktionen hin überprüft [248].

Diese sehr abstrakten Formulierungen der Systemtechnik wurden für die Problemstellung der vorliegenden Arbeit folgendermaßen interpretiert: Zunächst galt es, die Technologie hinter dem gegenwärtigen Stand der Technik – den Ausgangspunkt der angestrebten Prozessoptimierung – möglichst detailliert zu veranschaulichen (Kap. 3.1). Erst durch das daraus entstehende Prozessverständnis konnte sich ein geschärfter Blick für die Nachteile und Verbesserungspotenziale ergeben (Zielsuche, Kap. 3.2). Die auf einer Literatur- und Patentrecherche basierenden Überlegungen zur Prozesstechnologie (Kap. 3.3) bildeten schließlich die Grundlage für die Erarbeitung eines ersten konzeptionellen Entwurfes des zu entwickelnden Prozesses (Lösungssuche, Kap. 3.4).

3.1 Das mehrstündige Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze (Stand der Technik)

Im industriellen Maßstab werden dünne Flachgläser nach dem gegenwärtigen Stand der Technik über ein mehrstündiges Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze chemisch vorgespannt. Abbildung 3.1 visualisiert dieses bereits seit den 1960er Jahren bekannte Verfahren anhand einer modernen halbautomatischen Industrieanlage, die den Prozess für das Verfestigen von Automobil-Seitenscheiben nutzt.

Dazu werden die bereits vorgebogenen und fertig geschnittenen Gläser von Hand in Edelstahlgestelle („Körbe“) eingehängt. Diese übernehmen die Aufgabe, die Scheiben während aller Prozessschritte mit möglichst geringer Kontaktfläche zwischen Stahl und Glas zu fixieren. Anschließend hebt eine Hydraulik die Gestelle in eine der in Abbildung 3.1 blau dargestellten Kammern, in denen das Glas per Silit-

stabheizung und Umluftsystem auf die Temperaturen des Salzbades vorgeheizt wird. Diese liegen je nach Glaszusammensetzung und angestrebten Eigenschaftskombinationen im Bereich von 100 bis 250 °C unterhalb des Transformationsbereiches des Glases, d. h. konventionell zwischen 400 und 500 °C [25, 249-251].

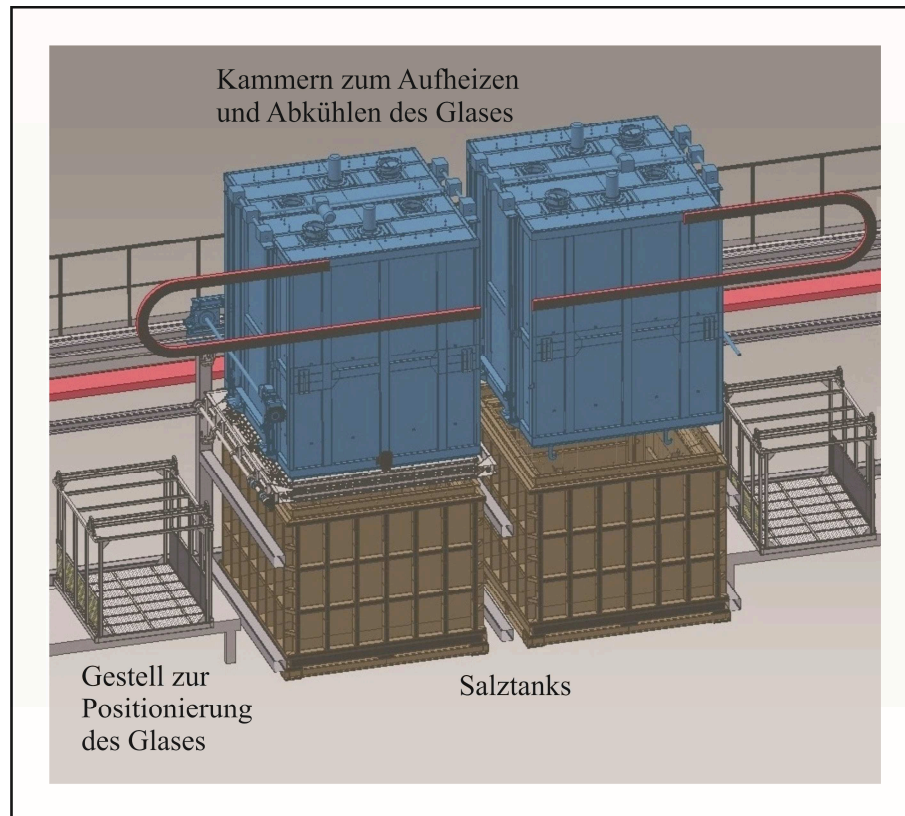


Abbildung 3.1: Halbautomatische Anlage zum chemischen Vorspannen von Glas nach dem gegenwärtigen Stand der Technik (verändert nach [252]).

Für den Ionenaustausch wird der auf diese Weise auf Temperatur gebrachte Korb mit den Gläsern in einen der in Abbildung 3.1 graubraun dargestellten und ebenfalls widerstandsbeheizten Edelstahltanks mit flüssigem Kaliumnitrat abgelassen. Die Dauer des Eintauchens liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 4 Stunden und richtet sich vor allem nach den Diffusionseigenschaften des Glases und dem zu induzierenden Spannungsfeld (Kap. 2.2). Die Möglichkeit zur horizontalen Positionierung der blauen Kammern ermöglicht dabei eine optimale zeitliche Auslastung der Salztanks.

Nach dem Ionenaustausch werden die Gestelle wieder in eine der blauen Kammern gehoben, wo sie für die Abkühlung auf Raumtemperatur verweilen. Da nach dem Eintauchen in das flüssige Kaliumnitrat stets ein dünner Salzfilm auf der Glasoberfläche verbleibt, werden die Gläser in einer Waschstraße mit mehreren Wassertanks unterschiedlicher Reinheit einer Grob- und Feinwäsche unterzogen. Abschließend erfolgen eine Trocknung mit Heißluft und die Entnahme der verfestigten Scheiben aus den Positionierungsgestellen.

Der hier skizzierte einstufige Tauchprozess bei konstanter Ionenaustauschtemperatur stellt die Regel bei der Verfestigung dünner Flachgläser im industriellen Maßstab dar. Darüber hinaus werden jedoch in der Literatur auch mehrstufige Tauchprozesse beschrieben, wobei derart modifizierte Gläser sich unter dem Begriff „glasses with engineered stress profile“ (zu Deutsch ESP-Glas) zusammenfassen lassen [161]. Die bereits in Kapitel 2.2.4 dargestellte Grundidee kann dabei mit drei technologischen Varianten umgesetzt werden:

- Einem ersten 24- bis 100stündigen Ionenaustausch in einem Kaliumnitratbad folgt ein bis zu einstündiges Eintauchen in eine Natriumnitratschmelze [24, 160, 162, 253, 254].
- Für den Ionenaustausch werden zwei Salzbäder mit unterschiedlichen Konzentrationen an dem auszutauschenden Kaliumion genutzt. Hierbei hat das zweite Bad gegenüber dem ersten eine deutlich geringere Kaliumkonzentration [255].
- Während der Eintauchzeit wird die Temperatur der Salzschielze herabgesetzt [6, 161].

Den ebenfalls bereits in Kapitel 2.2.4 dargelegten Vorteilen dieser Methode steht vor allem der hohe technologische Aufwand gegenüber. Zum einen ergibt sich aufgrund der notwendigen Ionenaustauschzeiten ein langwieriger und damit hochgradig diskontinuierlicher Prozess mit signifikantem Salzverbrauch. Zum anderen müssen bei der Verwendung mehrerer Salzbäder zusätzliche Waschprozesse in Kauf genommen werden [154, 160]. Aus diesen Gründen werden derartige mehrstufige Technologien zum gegenwärtigen Zeitpunkt lediglich für Spezialanwendungen industriell eingesetzt [21]. Dementsprechend sollen sie nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein: Der Ionenaustausch findet ausschließlich mit einstufigen Verfahren – d. h. bei konstanter Temperatur – statt.

3.2 Wesentliche technologische Nachteile am Stand der Technik

Im Rahmen der Zielsuche sollten nun die wesentlichen Nachteile des veranschaulichten einstufigen Tauchprozesses bei konstanter Ionenaustauschtemperatur sowie die zugehörigen Lösungsansätze aus der wissenschaftlichen Literatur und der Patentliteratur diskutiert werden. Die technologische Limitierung des gegenwärtigen Standes der Technik lässt sich dabei vor allem auf zwei Aspekte zurückführen: die Nutzung einer großvolumigen Salzschielze für viele Eintauchvorgänge und die diskontinuierliche Prozessführung.

3.2.1 Die Nutzung einer großvolumigen Salzschielze für viele Eintauchvorgänge

Aus den großen Mengen an geschmolzenem Salz und den damit verbundenen Sicherheitsvorkehrungen ergeben sich mannigfaltige Nachteile: An dieser Stelle ist die Explosionsgefahr in Anwesenheit von Wasser, die Bildung von Stickoxiden ab 400 °C und die mit der Abdampfung und Zersetzung verbundene starke korrosive Wirkung dieser Gase zu nennen [16, 24, 256]. Dementsprechend werden chemisch resistente und damit teure Salztank- und Korbmaterialien wie V2A-Stahl oder keramische Werkstoffe benötigt [16, 257].

Zusätzlich bilden bestimmte Ionen in Salzschnmelzen bereits in sehr geringen Konzentrationen an der Oberfläche silicatischer Gläser temperatur- und konzentrationsabhängige Diffusionsbarrieren [16, 258-260]. Bei diesem häufig als „Passivierung“ oder „Diffusionsgrenzwiderstand“ bezeichneten Phänomen hat neben Cd^{2+} , Pb^{2+} und Sr^{2+} vor allem das Erdalkaliion Ca^{2+} einen entscheidenden Einfluss [16, 257, 260-266]. Bereits ab Konzentrationen von 0,01 mol% dieser „verunreinigenden“ Ionen im Salzbad wird der Na^+/K^+ -Austausch deutlich verlangsamt, obgleich die Herkunft keine Rolle spielt: Die hemmenden Ionen können aufgrund von Verunreinigungen bereits in den Salzen technischer Reinheit vorhanden sein oder während des Ionenaustauschprozesses aus dem Glas ausdiffundieren [7, 16, 267, 268].

Darüber hinaus darf auch die Menge an Natrium-Ionen, die während des Eintauchens ersetzt werden sollen, nicht zu groß werden. Die Grenze liegt hier im Bereich weniger Molprozent [261, 269, 270].

Theoretische Modelle zur Erklärung der stetigen Verlangsamung des Ionenaustausches bei der Nutzung derselben Salzschnmelze für viele Eintauchvorgänge wurden in der Literatur vor allem in den 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts diskutiert:

- Adaptierte Auffassungen von Untersuchungen an Gläsern, bei denen Na^+ durch Ag^+ - bzw. Cu^+ ersetzt wurde, gehen davon aus, dass die diffusionshemmenden Ionen das thermodynamische Gleichgewicht an der Glasoberfläche verändern [15, 103, 271-274].
- Die Passivierung wird mit strukturellen Veränderungen in der ionenausgetauschten Schicht erklärt, die dann einem Mehrkomponentenglas mit Natrium und Kalium entspricht [251].
- Die aufgeführten Erdalkaliionen nehmen Plätze der Diffusionspfade des K^+/Na^+ -Austausches in der oberflächennahen Glasstruktur ein [16, 260, 265, 275]. Diese Hypothese korreliert mit den in Kapitel 2.1 dargestellten Strukturvorstellungen und gilt zumindest nach dem gegenwärtigen Erkenntnisstand als wahrscheinlich. Das liegt vor allem an der Möglichkeit der Einbeziehung der unterschiedlich starken Wirkung verschiedener zweiwertiger Kationen, welche sich in erster Näherung mit der berechneten Aktivierungsenergie der Diffusion dieser Ionen korrelieren lässt [265, 276, 277].

Obwohl der exakte Einfluss der diffusionshemmenden Ionen bis heute nur unzureichend verstanden ist, existiert in der wissenschaftlichen Literatur und der Patentliteratur der letzten 50 Jahre eine Vielzahl von möglichen Additiven und Regenerationsmethoden [16, 21, 203, 265]. Diese verfolgen das Ziel, die Verlangsamung des Ionenaustausches aufzuhalten und so den ständigen Austausch des Salzbadess innerhalb kurzer Zeitabstände zu verhindern [16].

Zum einen können die diffusionshemmenden Erdalkali- und die substituierten Natriumionen mit Hilfe von Komplexierung oder Chelatbildung gebunden werden [16]. Die dabei entstehenden Moleküle sind zu groß, um wieder in die Glasoberfläche einzudringen und den K^+/Na^+ -Ionenaustausch behindern zu können [16, 275, 278]. Eine Möglichkeit zur technischen Umsetzung dieser Strategie ist das sogenannte „Bubbling“, bei dem Wasserdampf in Verbindung mit einem Trägergas wie Stickstoff, Helium oder Argon durch die Salzschnmelze geleitet wird [16, 279]. Das zweiwertige Calciumion kann daraufhin einen Hydratkomplex vom Typ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ bilden [16, 275]. Die Nachteile dieser Technologie liegen jedoch auf der Hand: Neben dem baulichen, geräte- und regelungstechnischen Aufwand zur Dampferzeugung und Gaseinspeisung gestaltet sich die Stabilisierung der Temperatur- und Strömungsverhält-

nisse im Salzbad schwierig [16, 279]. Darüber hinaus kommt es neben zusätzlichen Korrosionsproblemen zu Beeinträchtigungen des Ionenaustausches durch das Absetzen feinsten Gasbläschen an der Glasoberfläche [16, 258, 268]. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung ionischer Komplexe und Chelate ist die partielle Substitution der Kaliumnitratschmelze mit komplexbildenden Salzen [16]. Dabei finden z. B. Phosphate, Carbonate, Oxalate und Antimonate Anwendung, die Strukturen wie $[\text{CaMg}(\text{PO})_2]^{2-}$, $[\text{NaHPO}_4]^-$, $[\text{NaLiPO}_4]^-$ und $[\text{FeNa}(\text{CN})_5]^-$ ausbilden können [16, 278, 280-282]. Auch hier ist vor allem die verstärkte Korrosion am Glas sowie an den Salztank- und Korbmaterialien als problematisch einzustufen [16, 258, 282].

Zum anderen ist eine Absenkung des pH-Wertes des Salzbadens denkbar [16]. Damit lässt sich die Konzentration an OH^- -Ionen kontrollieren, die zwar in geringen Mengen bis ca. 0,2 ma% der Salzschnmelze den K^+/Na^+ -Austausch durch das Aufbrechen des oberflächennahen Glasnetzwerkes fördern, überdies jedoch Partikelbildung in der Salzschnmelze und sichtbare Korrosionserscheinungen auf der Glasoberfläche verursachen [16, 267, 270, 278, 283, 284]. Die Kontrolle der OH^- -Konzentration ist über die Zugabe von Säurebildnern möglich [16]. Hierzu zählt neben der direkten Beigabe von Verbindungen, die z. B. $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} - oder PO_4^{2-} -Ionen liefern, auch das „Bubbling“ mit Schwefeldioxid [16, 21, 264, 281, 285]. Dabei treten demzufolge auch hier die bereits im vorangegangenen Absatz beschriebenen Probleme bei der Einleitung von Dampf bzw. der Nutzung zusätzlicher Salze auf [16].

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit

- der Bindung der Natriumionen an Halogenide, wie z. B. Verbindungen aus Fluor, Chlor, Brom und Iod mit Silicium, Titan, Zinn, Aluminium oder Vanadium [16, 278, 285],
- der Bindung der aus der Glasoberfläche austretenden Erdalkaliionen mit als „Regenerierungsmitteln“ bezeichneten Additiven in getrennter Phase, wie z. B. Tonen oder Aluminosilicaten [16, 281, 286, 287] und
- der Vorbehandlung des Glases mit einer wässrigen Lösung zweiwertiger Kationen, die gegenüber Ca^{2+} -Ionen einen kleineren Ionenradius und ein größeres Polarisationsvermögen aufweisen [7, 16, 101, 258, 275].

Jedoch kommen auch bei diesen Methoden zum Teil Substanzen zum Einsatz, die die Glasoberfläche in stärkerem Maße angreifen als die reine KNO_3 -Schmelze, womit abermals die verlängerte Standzeit des Salzbadens gegen die unerwünscht erhöhte Korrosion abzuwägen ist [16, 101]. Des Weiteren kann es durch ein fortlaufend erforderliches Einbringen von Komponenten in getrennter Phase zu einer Erhöhung der Viskosität der Salzschnmelze und zu Sedimentationen kommen. Beides führt zu einem erschwerten Waschvorgang des Glases nach dem Eintauchen und zu Problemen an den Heizelementen des Salztanks [16, 258, 268].

3.2.2 Die diskontinuierliche Prozessführung

Die in Kapitel 3.1 beschriebene Prozessführung des gegenwärtigen Standes der Technik zum chemischen Vorspannen dünner Flachgläser im industriellen Maßstab ist trotz umfangreicher Automatisierungstechnik diskontinuierlich. Dieser Aspekt kommt vor allem zum Tragen, wenn mit dem Prozess

Eigenschaftskombinationen im Glas realisiert werden sollen, die eine lange Eintauchzeit in die Salzschnmelze bedingen. Eine Verarbeitung größerer Rohglasmengen mit akzeptabler Kostengestaltung ist dann nicht mehr zu realisieren, womit das Verfahren zum gegenwärtigen Zeitpunkt lediglich für Spezialgläser industrielle Anwendung finden kann [9, 15, 257].

Als kontinuierliche Alternative ist insbesondere das in der ehemaligen DDR in den 1970er Jahren vom VEB Jenaer Glaswerk, dem Otto-Schott-Institut für Glaschemie und der Akademie der Wissenschaften der DDR entwickelte Verfahren zum chemischen Vorspannen von Trinkgläsern zu nennen (Abb. 3.2) [16, 288]. Die im VEB Glaswerk Schwepnitz in einen industriellen Prozess überführte Technologie sah zunächst die Stapelung der Gläser in Kassettenwagen und die in einer ersten Heizzone erfolgende 80minütige Erwärmung auf 350 °C vor [16]. Die zweistündige Beregnung mit flüssigem Kaliumnitrat bei 400 °C fand in der sich anschließenden Behandlungszone des Ofens statt, in der die in einem Auffangbecken gesammelte Kaliumnitratschnmelze über eine Zentrifugalpumpe auf ein oberes Lochblech befördert wurde [16]. Die heruntertropfende Salzschnmelze gelangte so von oben auf die über einen Ausleger durch die Behandlungszone bewegten Kassettenwagen, wo sie schließlich über weitere Lochbleche feinverteilt auf die gestapelten Gläser nieselte. Im weiteren Verlauf wurden die ionenausgetauschten Trinkgläser in der Heißzone des Ofens für weitere 40 Minuten gelagert, um möglichst viel flüssiges Kaliumnitrat abtropfen zu lassen [16, 257, 286]. Abschließend erfolgte eine Abkühlung an Luft, eine Grob- und Feinwäsche mit warmem Wasser und die Trocknung der Gläser [16].

Die so im VEB Glaswerk Schwepnitz verfestigten Trinkgläser wiesen neben einer deutlich erhöhten Temperaturwechselbeständigkeit auch eine Festigkeitssteigerung um den Faktor 2-3 auf [16, 257, 286]. Obwohl der Prozess hauptsächlich für die Produktion von Trinkgläsern ausgelegt war, gab es auch eine Patentierung im Bereich Flachglas [16, 290]. Um eine gleichmäßige Verteilung der Salzschnmelze auf den Flachgläsern zu gewährleisten, sollten diese während des Besprühens und dem gleichzeitig stattfindenden Ionenaustausch um ihre horizontale Achse gedreht, geschwenkt oder hin- und hergekippt werden [16].

Gegenüber dem derzeitigen Stand der Technik bestehen sowohl wirtschaftliche als auch technologische Vorteile [16]:

- Das geringere, flüssig zu haltende Salzvolumen verleiht dem Verfestigungsprozess eine höhere Energieeffizienz, da auch die Temperierung des Glases während des Ionenaustausches ganz oder teilweise über das geschmolzene Salz erfolgen kann [16, 290].
- Das Verfahren lässt sich leichter in die kontinuierliche Verarbeitung größerer Rohglasmengen integrieren, was sich positiv auf die Kostengestaltung der Endprodukte auswirkt [16].
- Der Aufwand zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Integration von Gasen oder Dämpfen, die den K^+/Na^+ -Austausch durch die Komplexierung von Ionen oder der Absenkung des pH-Wertes der Schnmelze unterstützen können, ist niedriger [16].
- Die in Kapitel 3.1 diskutierten technologischen Hürden zur Herstellung von ESP-Glas, bei der mehrere Salzbäder unterschiedlicher Zusammensetzung oder die Variation der Temperatur während des Ionenaustausches notwendig sind, lassen sich mit geringerem Aufwand überwinden [290].

Trotz der Ermöglichung des chemischen Verfestigens im kontinuierlichen Durchlaufbetrieb ist auch dieser Prozess auf ein konstantes Salzreservoir angewiesen – mit allen Nachteilen der Nutzung großvolumiger Salzschnmelzen für viele Verfestigungsvorgänge (Kap. 3.2.1). Des Weiteren erweisen sich auch hier lange Ionenaustauschzeiten als wirtschaftlich nicht praktikabel, da die räumliche Ausdehnung der Behandlungszone sehr groß oder die Durchfahrgeschwindigkeit der Kassettenwagen sehr gering gestaltet werden müsste. Beides würde die Vorteile dieser Technologie egalisieren. Somit stellt auch dieses Verfahren momentan keine echte industriell umsetzbare Alternative zum Stand der Technik dar, wenn das Augenmerk auf dem chemischen Verfestigen dünner Flachgläser liegt.

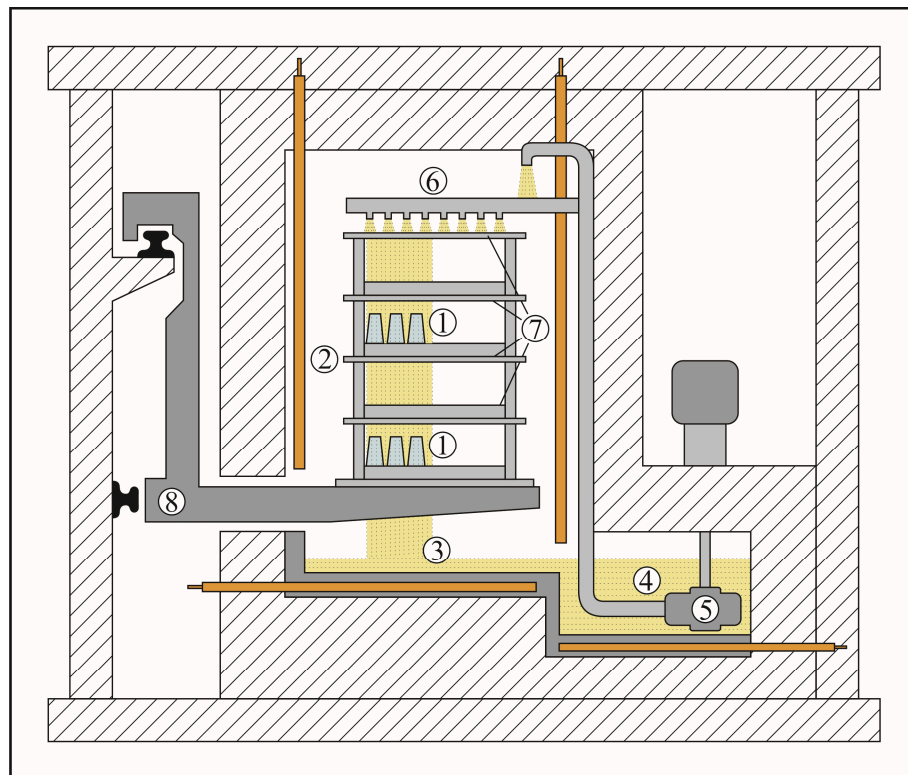


Abbildung 3.2: Ofenquerschnitt der Behandlungszone des kontinuierlichen Verfahrens zum chemischen Vorspannen von Trinkgläsern mittels Beregnung mit flüssigem Kaliumnitrat: 1) gestapelte Gläser, 2) Kassettenwagen, 3) Auffangbecken für das flüssige Kaliumnitrat, 4) Pumpensumpf, 5) Zentrifugalpumpe, 6) Lochblech zur groben Salzverteilung, 7) Lochblech zur feinen Zwischenverteilung des Salzes in der Kassette, 8) auf Schienen gelagerter Ausleger zum Transport der Kassettenwagen (verändert nach [16, 289]).

3.3 Überlegungen zur Prozessoptimierung

Aus dieser Analyse der vorliegenden Situation im Bereich des chemischen Verfestigens dünner Flachgläser entwickelte sich im Rahmen der Systemtechnik nun die Frage nach der Zielformulierung. Wie in Kapitel 3.2 dargelegt, bringt neben der diskontinuierlichen Prozessführung vor allem die Nutzung eines konstanten Salzreservoirs Barrieren mit sich. Für die Gewährleistung stabiler Produkteigenschaften

müssen die Prozessparameter ständig überwacht und angepasst werden [16, 291]. Die Additive und Regenerationsmöglichkeiten zur Reduzierung der Deaktivierung des Ionenaustausches können dieses Problem zwar mindern, aber nicht gänzlich beseitigen (Kap. 3.2.1) [16]. Dies gilt sowohl für das Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze (Kap. 3.1) als auch für die in der Vergangenheit entwickelten technologischen Alternativen dazu (Kap. 3.2.2). Den Beginn der Lösungssuche für diese Problematik konnte die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zum chemischen Vorspannen dünner Gläser darstellen, bei dem für jeden Ionenaustauschprozess frisches Salz verwendet wird [16, 291].

Beim Betrachten der Vielzahl an Möglichkeiten zur Kontaktierung der Glasoberfläche mit kaliumhaltigen Salzen und anschließendem Ionenaustausch liegt vom technologischen Standpunkt her eine Beschichtung in Verbindung mit einer Wärmebehandlung nahe. Dazu werden die Flachgläser in Gestelle positioniert und entweder in eine kaliumsalzhaltige Lösung getaucht (Abb. 3.3) oder mit dieser besprüht (Abb. 3.4). Im Anschluss an einen Trockenvorgang und die Stapelung in Kassettenwagen findet der Ionenaustausch zwischen Glas und aufgetragener Salzschrift während einer Temperaturbehandlung in einem handelsüblichen Tunnelofen statt. Ein Waschvorgang zur Entfernung des Salzes schließt den Verfestigungsvorgang ab.

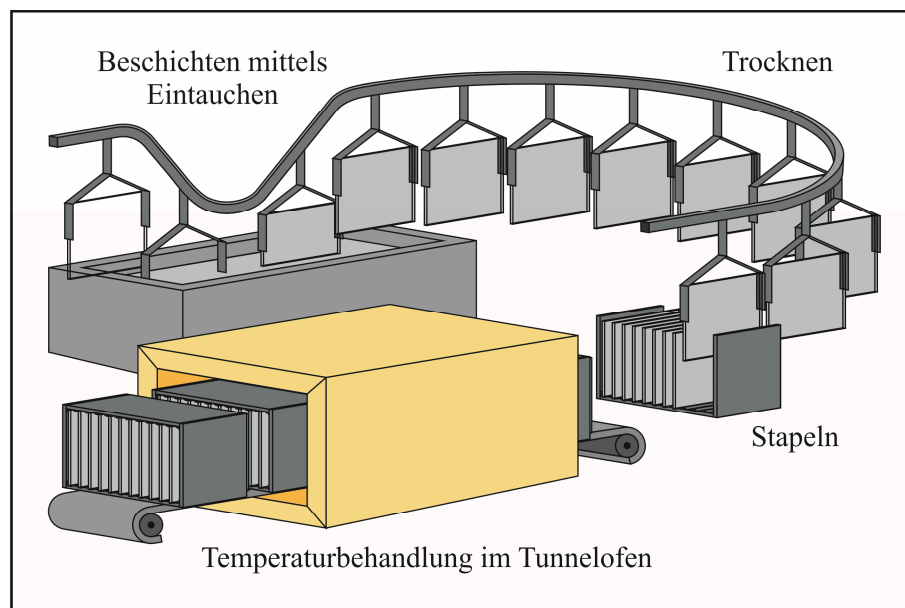


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Prozesses zum chemischen Vorspannen von Flachglas mittels Dip-Coating und Temperaturbehandlung im Tunnelofen.

Bei einem derartigen Prozessablauf stand zunächst die Fragestellung nach der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung im Mittelpunkt. Diese richtet sich maßgeblich nach dem Anforderungsprofil an die nach dem Trockenschritt auf der Glasoberfläche verbleibenden Salzschrift, da jene das Ionenreservoir für den K^+/Na^+ -Austausch bildet. Neben einer vollständigen und homogen verteilten Kontaktierung zwischen Salz und Glas spielt hier vor allem die Fixierung dieses Zustandes für die gesamte Dauer des Ionenaustausches die entscheidende Rolle.

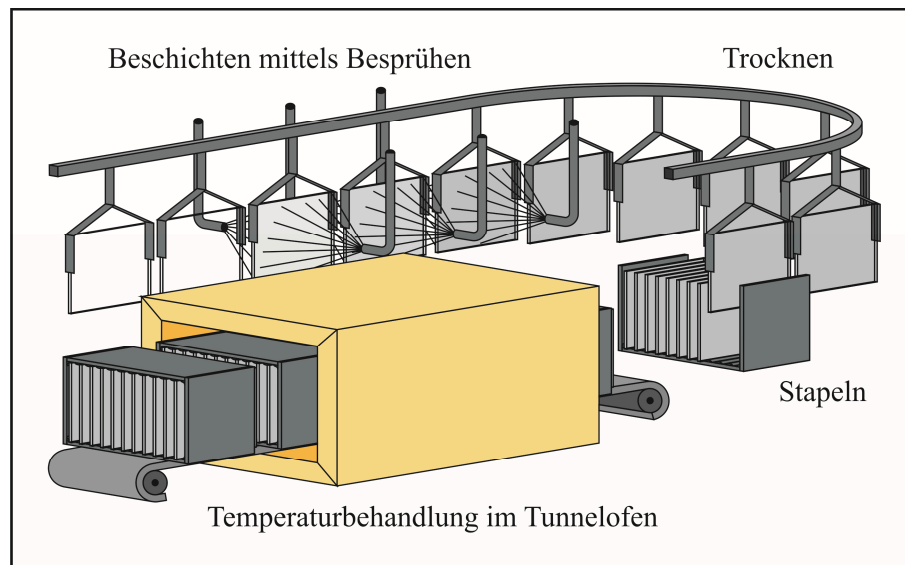


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Prozesses zum chemischen Vorspannen von Flachglas mittels Besprühen und Temperaturbehandlung im Tunnelofen.

Die zahlreichen Realisierungsmöglichkeiten für die chemische Zusammensetzung des Salzfilms lassen sich mithilfe unterschiedlicher Kriterien einteilen. Dabei erscheint die Untergliederung nach dem Aggregatzustand der mit der Glasoberfläche in Verbindung stehenden Salze während des Ionenaustausches als sinnvoll. Da die üblichen Prozesstemperaturen für die Verfestigung moderner Gläser im Bereich von 400 bis 500 °C (Kap. 3.1) liegen, wird KNO_3 (Schmelzpunkt $T_m = 334$ °C) als flüssig betrachtet, die Salze KI (680 °C), KBr (732 °C), KCl (773 °C), KPO_3 (807 °C), K_2CO_3 (891 °C), K_2SO_4 (1070 °C) und K_3PO_4 (1340 °C) dagegen als fest [16, 292]. Zusätzlich ist hierbei zu beachten, dass einige Gemische dieser Salze Eutektika bilden, weshalb auch die Komponenten mit Schmelzpunkten oberhalb der Prozesstemperatur vollständig flüssig vorliegen können.

3.3.1 Die Verwendung flüssiger Salze

Das in den Kapiteln 3.1 und 3.2.2 beschriebene Tauchen bzw. Besprühen mit flüssigem Kaliumnitrat muss nicht während des gesamten Ionenaustausches stattfinden, sondern kann auch lediglich für die Beschichtung des Glases zu Beginn des Verfestigungsprozesses genutzt werden (Abb. 3.3) [16]. Die Auftragung von reinem KNO_3 genügt jedoch dem definierten Anforderungsprofil nicht. Durch die vertikale Anordnung der Gläser und die im Temperaturbereich des Ionenaustausches sehr niedrige Viskosität der Kaliumnitratschmelze kommt es zur Ausbildung unregelmäßiger und herunterlaufender Salzfilme, aus denen instabile und ungleichmäßige Bedingungen auf der Glasoberfläche resultieren (Abb. 3.5) [251, 293].

Die notwendige Anpassung der Viskosität kann über eine Suspension realisiert werden, die üblicherweise durch Rühren oder Mahlen des Kaliumnitrats in einer wässrigen oder organischen Suspensionsflüssigkeit hergestellt wird [16, 251, 291]. Dabei ist die Verwendung einer großen Zahl an organischen Flüssigkeiten wie tierischen, pflanzlichen, mineralischen bzw. synthetischen Ölen, Benzinen, Aromaten (z. B. Toluol) oder Alkoholen (z. B. Ethanol, Glycol) möglich [16, 251, 291, 294]. Die Viskosität bei

Raumtemperatur, mit der sich die auf das Glas aufgetragene Schichtdicke einstellen lässt, wird bei derartigen Suspensionen vor allem mit Benetzungsmitteln (z. B. Polyphosphate), Schwebemitteln oder Verdickungsmitteln wie Methylcellulose eingestellt [16]. Diese wirken sich jedoch lediglich auf die Lösung und damit auf die Menge des nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an der Glasoberfläche haftenden Kaliumnitrats aus [16, 291]. Bezüglich des Fließverhaltens bei den Temperaturen des Ionenaustausches ergeben sich entsprechend die gleichen Probleme wie beim Beschichten mit reinem KNO_3 , da die oben genannten organischen Komponenten bei den Prozesstemperaturen bereits verdampft sind [16].

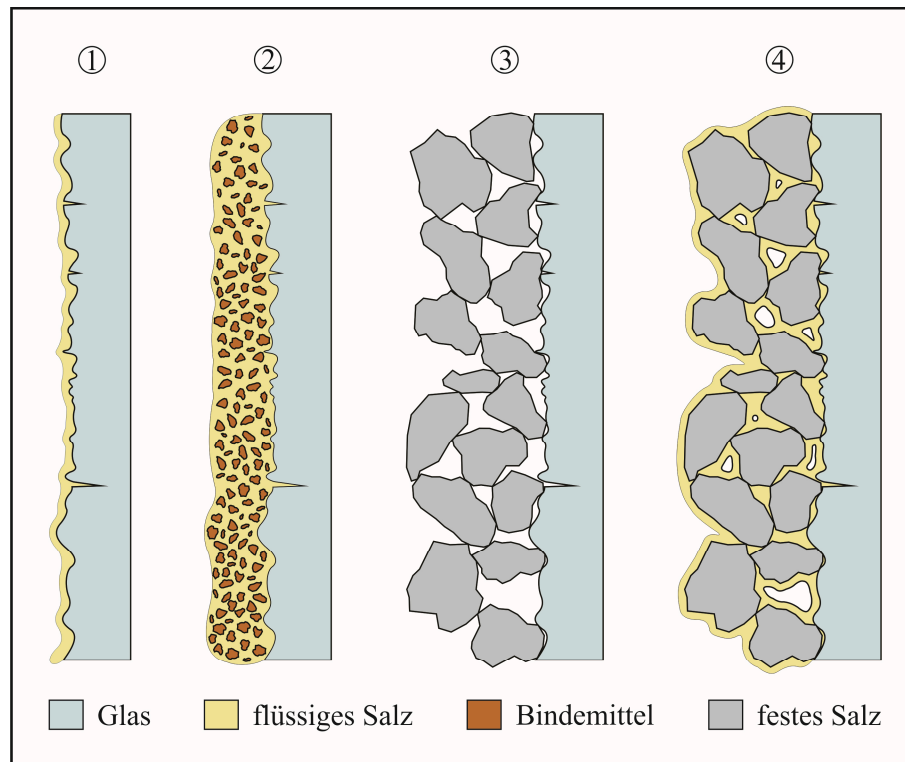


Abbildung 3.5: Kontaktierung der vertikalen Glasoberfläche mit Salzen unterschiedlicher Aggregatzustände: 1) flüssig, 2) flüssig mit inertem Bindemittel, 3) fest, 4) fest und flüssig.

Aus diesem Grund kann die Suspension mit einem thermisch und chemisch inerten Trägermaterial (Bindemittel) erweitert werden, womit nach der Verdunstung bzw. Verdampfung von Lösungsmittel und organischen Zusätzen ein hochviskoser Film auf der Glasoberfläche verbleibt („Paste“, Abb. 3.5) [16, 293, 295]. Das Bindemittel übernimmt folglich die Aufgabe, durch eine starke Viskositätssteigerung das flüssige Kaliumnitrat während des Ionenaustausches an Ort und Stelle zu halten [16]. Dabei müssen bei der Auswahl eines geeigneten Trägermaterials mehrere Faktoren berücksichtigt werden [16]:

- Das Bindemittel darf nicht mit KNO_3 reagieren, muss also thermisch und chemisch stabil sein [16, 293].
- Das Kaliumnitrat muss sehr fein verteilt zwischen den Partikeln des Bindemittels vorliegen [16, 261].
- Das Trägermaterial sollte beim Trocknen schwinden bzw. schrumpfen, um einen durchgängigen Kontakt zwischen Paste und Glasoberfläche gewährleisten zu können [16, 296].

- Nach dem Ionenaustausch sollte die Paste möglichst einfach vom Glas zu entfernen sein [16].

In der Literatur werden vor allem lehmartige Materialien (z. B. Ocker oder Kaolin), Bariumcarbonat und Al_2O_3 (allein oder in Verbindung mit Ocker) als effektive Bindemittel beschrieben [16, 261, 296]. Dennoch hat die Verwendung von Pasten entscheidende Nachteile. Hierzu zählen vor allem die vielen notwendigen Prozessschritte von der Aufarbeitung und Zumischung bis hin zur Entfernung der festen Schicht von der Glasoberfläche nach dem Ionenaustausch [6, 16, 101]. Der Aufwand dieses zusätzlichen Reinigungsschrittes muss ferner gegen die Haftfestigkeit der Paste abgewogen werden [16]. Darüber hinaus sind die Bindemittel selbst nicht am Ionenaustausch beteiligt, was gerade bei der Anwendung im industriellen Maßstab die Gefahr von Inhomogenitäten steigert. Folglich kann auch diese Technologie das oben formulierte Anforderungsprofil an die nach dem Trocknen auf der Glasoberfläche verbleibenden Salzschrift nicht erfüllen.

3.3.2 Die Verwendung fester Salze

Bei der Verwendung kaliumhaltiger Salze mit Schmelzpunkten über den Temperaturen des Ionenaustausches erübrigen sich die in Kapitel 3.3.1 dargestellten Problematiken der Ausbildung unregelmäßiger und herunterlaufender Salzfilme sowie der aufwendigen Reinigungsschritte (Abb. 3.5) [16, 297, 298]. Hier wird die Homogenität der Verfestigung dagegen maßgeblich durch die Partikelgröße des Salzes bestimmt [16]. Eine Minimierung des Partikeldurchmessers maximiert die Kontaktfläche zwischen Salz und Glas und erleichtert darüber hinaus die Beschichtung [16, 251, 291].

Prinzipiell eignen sich all die oben als „fest“ deklarierten Salze. Bei der Auswahl spielen dabei neben dem Schmelzpunkt jedoch auch die Zerfallsneigung und die möglichen Zerfallsprodukte eine entscheidende Rolle, da diese zu Korrosionserscheinungen auf der Glasoberfläche und zu einer Beeinflussung des Ionenaustausches führen können [16, 291]. Der während des K^+/Na^+ -Austausches zumindest weitgehenden Erhaltung der Anordnung der Salzpartikel auf der Glasoberfläche stehen vor allem zwei Aspekte gegenüber:

- Der Ionenaustausch findet als reine Festkörperreaktion statt, bei der die Diffusionsraten im Vergleich zum Austauschprozess mit einer flüssigen Salzschrift naturgemäß niedriger liegen [6].
- Salz und Glas berühren sich selbst bei sehr kleinen Partikeln an nur wenigen Auflagepunkten (Abb. 3.5). Damit beschränkt sich der K^+/Na^+ -Austausch auf einen Bruchteil der Oberfläche beider Medien, was ihn in seiner Gesamtheit gesehen entsprechend weiter verlangsamt.

Somit lässt sich die im obigen Anforderungsprofil aufgestellte Forderung nach einer vollständigen und homogen verteilten Kontaktierung zwischen Salz und Glas nicht erfüllen.

3.3.3 Die Verwendung einer Kombination aus festen und flüssigen Salzen

Werden beide bisher beschriebenen Aggregatzustände miteinander verknüpft, ergeben sich prinzipiell mehrere Vorteile (Abb. 3.5) [16]:

- Der Großteil des Ionenaustausches kann über das flüssige KNO_3 stattfinden, was die Diffusionsrate und die Kontaktfläche zwischen Salz und Glasoberfläche maximiert [6, 16]. Zusätzlich lässt sich auf die langjährige Erfahrung zur Reduzierung des sog. Diffusionsgrenzwiderstandes bei flüssigem Kaliumnitrat (Kap. 3.3.1) zurückgreifen [16].
- Das feste Salz fungiert als Bindemittel und verhindert entsprechend das Herunterfließen der Kaliumnitratschmelze [16]. Ferner ist auch an den Berührungspunkten mit der Glasoberfläche ein K^+/Na^+ -Austausch über die Festkörperreaktion möglich [16]. Die sich aus der Verwendung inerter Bindemittel ergebende Gefahr eines ungleichmäßigen Ionenaustausches (Kap. 3.3.2) wird folglich minimiert [16].
- Das flüssige Kaliumnitrat benetzt die festen Salzpartikel, womit auch ein Ionenaustausch zwischen diesen beiden Phasen erfolgt. Die Konzentration an Natriumionen in der KNO_3 -Schmelze verringert sich entsprechend, was wiederum den Kaliumanteil in der Glasoberfläche und damit den Grad des Spannungsaufbaus erhöht (Kap. 2.2).

Damit kommt diese Technologie dem oben formulierten Anforderungsprofil an die nach dem Trocknen auf der Glasoberfläche verbleibende Salzschrift am nächsten: Zusätzlich zur vollständigen und weitestgehend homogen verteilten Kontaktierung zwischen Salz und Glas wird die Kombination aus festem und flüssigem Aggregatzustand für die gesamte Dauer des Ionenaustausches fixiert.

Bei der sich nun anschließenden Entscheidung für ein festes Salz stehen neben den in Kapitel 3.3.2 dargestellten Gesichtspunkten vor allem Kosten- und Verfügbarkeitsaspekte im Mittelpunkt [16]. Vor diesem Hintergrund sollte auf Sulfate und Chloride zurückgegriffen werden, wobei – bei den für den K^+/Na^+ -Austausch üblichen Temperaturen von 400 bis 500 °C (Kap. 3.1) und im Gegensatz zu den chemisch aggressiven flüssigen Chloriden – KCl als Feststoff nicht zu einem Angriff der Glasoberfläche führt [16, 251, 291, 299].

An die somit zumindest grundsätzlich geklärte Fragestellung bezüglich der chemischen Zusammensetzung der nach dem Trockenschritt auf der Glasoberfläche verbleibenden Salzschrift schloss sich direkt diejenige nach der Vorgehensweise zum Aufbringen an.

3.3.4 Die Auswahl eines Beschichtungsverfahrens

Auf dem Weg zu einer geeigneten Beschichtungstechnologie stand zunächst der Aspekt der homogenen Verteilung der verschiedenen Salze auf der Glasoberfläche im Mittelpunkt. Aus diesem Grund eignete sich für die angestrebte binäre oder ternäre Mischung von Kaliumnitrat mit Kaliumchlorid und/oder Kaliumsulfat die Herstellung einer Lösung an. Als Lösungsmittel kommt dabei aus Gründen der niedrigen Kosten, einfachen Handhabung sowie der rückstandslosen Verdunstung und damit Umweltfreundlichkeit im Wesentlichen nur Wasser in Frage [291, 300].

Als Beschichtungstechnologie bot sich – wie bereits in Kapitel 3.3 dargestellt – das Eintauchen („Dip-Coating“ oder „Chemical Solution Deposition“) und das Besprühen („Spray-Coating“) an. Demgemäß sollten im Folgenden Vor- und Nachteile beider Verfahren diskutiert und unter dem oben aufgestellten Hauptkriterium der homogenen Verteilung der verschiedenen Salze auf der Glasoberfläche eine Entscheidung für den zu entwickelnden Prozess getroffen werden.

Tauchbeschichtung

Die bereits in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts erstmals von SCHOTT für die Veredlung von Automobil- und Architekturscheiben industriell eingesetzte Tauchbeschichtung von Glas ist auch gegenwärtig noch ein angewandtes Beschichtungsverfahren [301-304]. Dabei wird das Glas zunächst vollständig eingetaucht und für mindestens 30 Sekunden in der Lösung belassen (Abb. 3.6) [304]. Im Anschluss an diese für den Temperatenausgleich und die Beruhigung der Flüssigkeitsoberfläche notwendige Absteckphase erfolgt das Herausheben mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit, bei dem ein kohärenter Film der Lösung an der Glasoberfläche haften bleibt [304, 305]. Im abschließenden Stadium der Trocknung kommt es dann zum Abtropfen überschüssiger Flüssigkeit und der Verdunstung des Lösungsmittels, wodurch sich eine Schicht aus kristallisierten Salzen auf der Glasoberfläche ablagert [306, 307].

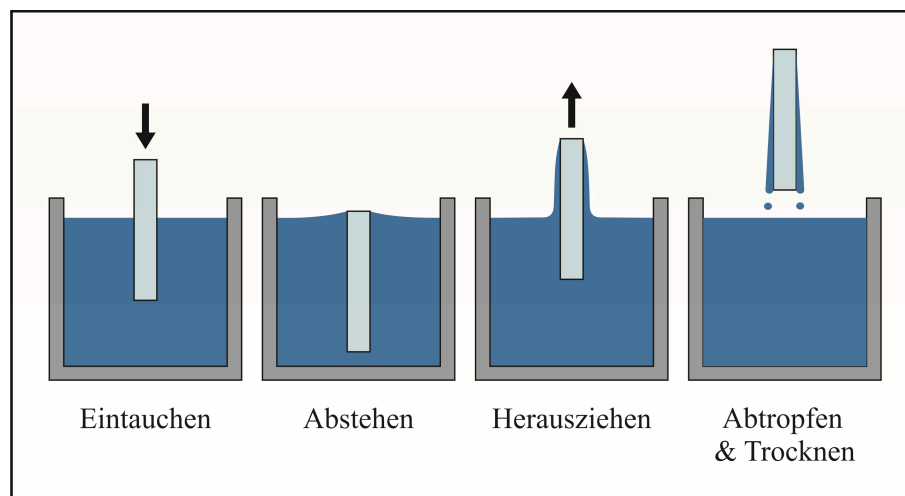


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung von Glas (verändert nach [305]).

Für die Qualität und die Dicke der Beschichtung ist zum einen die Ziehgeschwindigkeit, zum anderen der Prozess der Filmbildung im Stadium des Herausziehens des Glases aus der Lösung entscheidend. Hierbei überlappen sich auf der Basis eines flüssig-mechanischen Gleichgewichtes zwischen abtransportiertem Film und zurückgelassener Flüssigkeit eine Reihe von chemischen und physikalischen Prozessen [304, 308, 309]. Aufgrund der Komplexität der ablaufenden Vorgänge kann an dieser Stelle lediglich auf weiterführende Fachliteratur, wie z. B. von BRINKER und SCHERER [306], AEGERTER und MENNIG [304] sowie KLEIN [303] verwiesen werden.

Bei der Tauchbeschichtung ergeben sich trotz der einfachen Prozessführung, den vergleichsweise niedrigen Kosten und der großflächig sehr präzise einstellbaren Schichtdicke eine Reihe von signifikanten Nachteilen [304, 310, 311]:

- Im industriellen Maßstab können unkontrollierte Luftströmungen über dem Lösungsbehälter den Prozess der Filmbildung empfindlich stören [305].
- Die Trocknung ist eine äußerst kritische Phase. Neben einer schrumpfungsbedingten Entstehung von Rissen und Spannungen kann jede Erschütterung und Luftzirkulation Inhomogenitäten ver-

ursachen [304]. Weiterhin ermöglicht die an Ecken und Kanten naturgemäß schneller ablaufende Verdunstung Zusammensetzungsschwankungen, aus denen wiederum ein pozentiieller Gradient in der Oberflächenspannung entsteht. Dies kann nicht nur zu einem entsprechend inhomogenen Trocknungsprofil führen, sondern sogar zum Fließen der noch nicht getrockneten Lösung (MARANGONI-Effekt) [306, 312-314].

- Selbst bei langen Standzeiten und einer großen Anzahl an Eintauchvorgängen werden lediglich wenige Prozent des großvolumigen Reservoirs an Lösung für die Beschichtung genutzt [303, 304]. Dabei steigt bei einer zeitlich ausgedehnten Verwendung des Bades neben der Gefahr von Verschmutzungen auch die Notwendigkeit der Kontrolle der Zusammensetzung der Lösung, da das Lösungsmittel aus dem Tank verdunstet [303, 304].
- Der Prozessablauf ist hochgradig diskontinuierlich. Dies liegt zum einen an der notwendigen Absteckphase (Abb. 3.6), zum anderen an den geringen Ziehgeschwindigkeiten, die üblicherweise im Bereich weniger Zentimeter pro Minute liegen [304].
- Die nach dem Trockenschritt (Abb. 3.6) auf der Glasoberfläche verbleibende Schicht aus kristallisierten Salzen weist nur einen Bruchteil der Dicke des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms auf [304]. Da wie bereits erörtert die für die Prozessoptimierung angestrebte Salzlösung keine organischen Zusatzstoffe (z. B. Methylcellulose als Verdickungsmittel) enthalten soll und ein mehrmaliges Beschichten mit einer Tauchbeschichtung nicht realisiert werden kann, steht lediglich ein sehr kleines Ionenreservoir für den K^+/Na^+ -Austausch zwischen Glasoberfläche und Salzschrift zur Verfügung.

Somit spricht insbesondere der letztgenannte Grund gegen die Technologie der Tauchbeschichtung für die Aufbringung der angestrebten binären oder ternären Mischung von Kaliumnitrat mit Kaliumchlorid und/oder Kaliumsulfat.

Sprühbeschichtung

Die Problematik der Applikation eines Salzfilms ausreichender Dicke kann nur ein mehrmaliges Beschichten in Verbindung mit der Unterbindung des Wiederablösens bereits aufgetragener und getrockneter Salzschriften bewerkstelligen. Dies ist bei der Verwendung wässriger Salzlösungen jedoch nur mit einer Verflüchtigung des Lösungsmittels vor dem Auftreffen auf der Glasoberfläche möglich. Für die technologische Umsetzung bietet sich hierbei eine Sprühbeschichtung (Abb. 3.4) in Verbindung mit der Erwärmung des Glases über den Siedepunkt des Lösungsmittels an [291].

Um der oben formulierten Anforderung einer homogenen Verteilung der verschiedenen Salze auf der Glasoberfläche gerecht werden zu können, sollte das Augenmerk bei der Auswahl einer spezifischen Sprühtechnologie auf der Erzeugung kleiner Tropfen mit enger Größenverteilung liegen. Für die Bewältigung einer derartigen Aufgabenstellung im industriellen Maßstab stellt das ingenieurwissenschaftliche Teilgebiet der Zerstäubungstechnik im Wesentlichen drei Technologien zur Verfügung, die sich grundlegend durch die Art der Zufuhr der für die Tropfenbildung notwendigen Energie unterscheiden: Ultraschallzerstäuber sowie Ein- und Zweistoffdruckdüsen [315, 316].

Der Ultraschallzerstäuber setzt die grundlegende Funktion eines Zerstäubers – das Zerteilen einer Flüssigkeit in einzelne Tropfen – damit um, dass mittels piezoelektrischer Bauelemente die zu versprühende

Flüssigkeit in Schwingung versetzt wird [315, 316]. Ist dabei die Amplitude hinreichend groß, überlagern sich die auf der Oberfläche entstehenden RAYLEIGH'schen Wellen derart, dass schwebende Tropfen abgeschnürt werden (Vernebelung, Abb. 3.7) [315, 317]. Zwar lassen sich so einerseits die geforderten geringen Tropfendurchmesser mit enger Größenverteilung erzeugen (2 - 4 μm möglich), andererseits zeigt das Verfahren im industriellen Maßstab entscheidende technologische Nachteile [315]:

- Die Tropfen besitzen nach der Vernebelung nahezu keine Eigengeschwindigkeit, was zum einen die Gefahr durch Koaleszenz bedingter Vergrößerung des charakteristischen Tropfendurchmessers erhöht [316, 318]. Zum anderen lässt sich damit ein gezielter Sprühvorgang nur durch die zusätzliche Zufuhr von Trägerluft oder die Beschleunigung in einem elektrischen Feld ermöglichen [315].
- Da das Verhalten der Oberflächenwellen den Prinzipien von nichtlinearen, parametererregten Schwingungen entspricht, sinkt die Effizienz des Zerstäubungsprozesses bei Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung [315, 316]. Dazu gehört auch die angestrebte Salzlösung auf Wasserbasis.
- Der Durchsatz an Flüssigkeit pro Fläche und Zeiteinheit ist im Verhältnis zu anderen Technologien der Zerstäubungstechnik sehr gering [315, 316].

Da der Durchsatz an versprühter Lösung maßgeblich den Zeitaufwand des Beschichtungsvorgangs und damit den kontinuierlichen Charakter des zu entwickelnden Prozesses bestimmt, muss hier ein Kompromiss zwischen einem feinen und gleichmäßigen Sprühbild und einer hohen Sprühquantität eingegangen werden. Dieser lässt sich mit Hilfe von Druckdüsen realisieren.

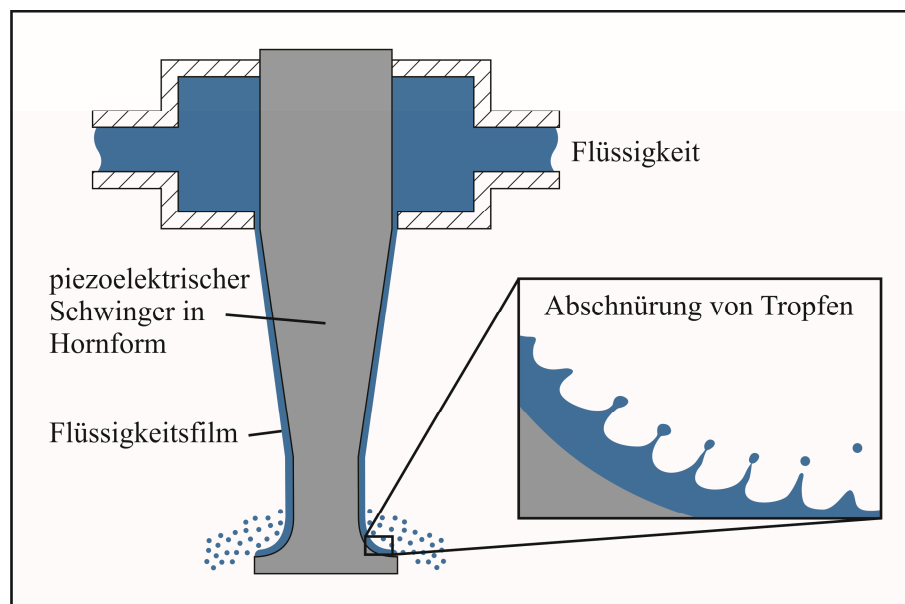


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines Ultraschallzerstäubers inkl. Flüssigkeitsvernebelung (verändert nach [316]).

Die einfachste Bauart einer Druckdüse ist die sog. Einstoff-Lochdüse, bei der die zu zerstäubende Flüssigkeit unter hohem Druck durch Rohre mit einfachen Bohrungen geleitet wird (Abb. 3.8). Diese stellen

aus strömungsmechanischer Sicht einen abnehmenden Rohrquerschnitt dar, womit der Flüssigkeitsdruck in Strömungsrichtung abfällt und die mittlere Geschwindigkeit entsprechend steigt [315, 316]. Zur Tropfenbildung kommt es, da der so beschleunigte Flüssigkeitsstrahl einerseits durch die Düsengeometrie in Turbulenz versetzt wird und er andererseits mit der stehenden Umgebungsatmosphäre derart wechselwirkt, dass Inhomogenitäten auf der Oberfläche und Schwingungen im Inneren entstehen [316]. Damit wird der Strahl instabil und zerfällt in einer gewissen Entfernung von der Düse in einzelne Tropfen [315]. Die Zielstellung der Erzeugung kleiner Tropfen mit enger Größenverteilung kann im Rahmen der großen Zahl an baulichen Varianten der Einstoff-Druckdüse am besten mit einer Hohlkegeldüse realisiert werden (Abb. 3.8) [316, 319]. Diese modifiziert den Strahlzerfall im Nahbereich der Düsenmündung durch einen Drallerzeuger, der die austretende Flüssigkeit in eine zusätzliche Rotation um die Längsachse versetzt [316].

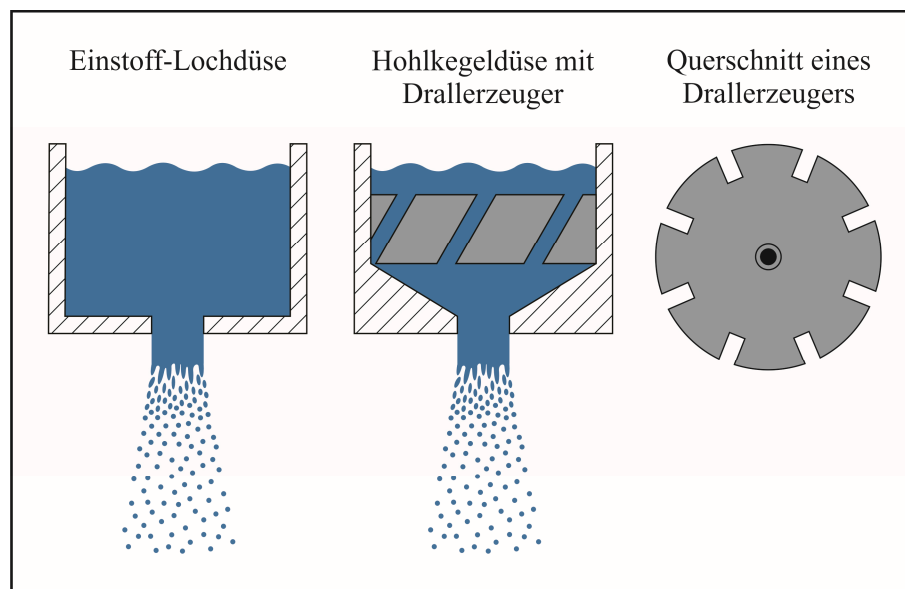


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung verschiedener Einstoff-Druckdüsen (verändert nach [316]).

Da der Prozess der turbulenten Flüssigkeitszerstäubung aufgrund düseninterner Strömungseffekte und einem weithin unbekannten Strahlgeschwindigkeitsprofil durch stochastische Vorgänge geprägt ist, entzieht er sich weitestgehend analytischen Berechnungen [315, 316, 320, 321]. Dies hat zur Folge, dass sich die charakteristische Verteilungsfunktionen des Tropfendurchmessers für derartige Düsen nur mit experimentellen Methoden wie z. B. der Laserbeugungsspektroskopie zuverlässig charakterisieren lassen [316]. Erfahrungswerte zeigen jedoch, dass trotz geeigneter strömungstechnischer Maßnahmen wie einem günstigen Verhältnis zwischen Bohrungsdurchmesser und Bohrungslänge Einstoff-Düsen die größten Tropfen aller für die Prozessentwicklung infrage kommenden Zerstäubungstechnologien liefern [316]. Diesen Aspekt können auch die Vorteile wie z. B. die gegenüber Ultraschallzerstäubern deutlich erhöhte Sprühleistung und der verhältnismäßig geringe Preis nicht kompensieren.

Bei der zweiten technologischen Variante der Druckdüse, der sog. Zweistoff-Düse („pneumatischer Zerstäuber“), reißt ein Gasstrom die zu zerstäubende Flüssigkeit mit und zerteilt sie entsprechend

(Abb. 3.9). Die für die Tropfenbildung notwendige Energie wird folglich aus der Relativgeschwindigkeit des Gases gewonnen [315, 316]. Derartige Düsen sind gegenüber der Einstoff-Druckdüse zwar konstruktiv aufwendig und damit teuer, sie können jedoch mit einer deutlich geringeren Verstopfungsneigung und insbesondere mit einer feineren Tropfengröße punkten [315]. Um Letztere zu minimieren, nutzt man üblicherweise sog. Plain-Jet-Düsen (Abb. 3.9), die zusätzlich einen relativ großen Unterdruck am flüssigkeitsspeisenden Röhrchen aufbauen, womit die Notwendigkeit von Pumpen oder Vorlagebehältern entfällt [316].

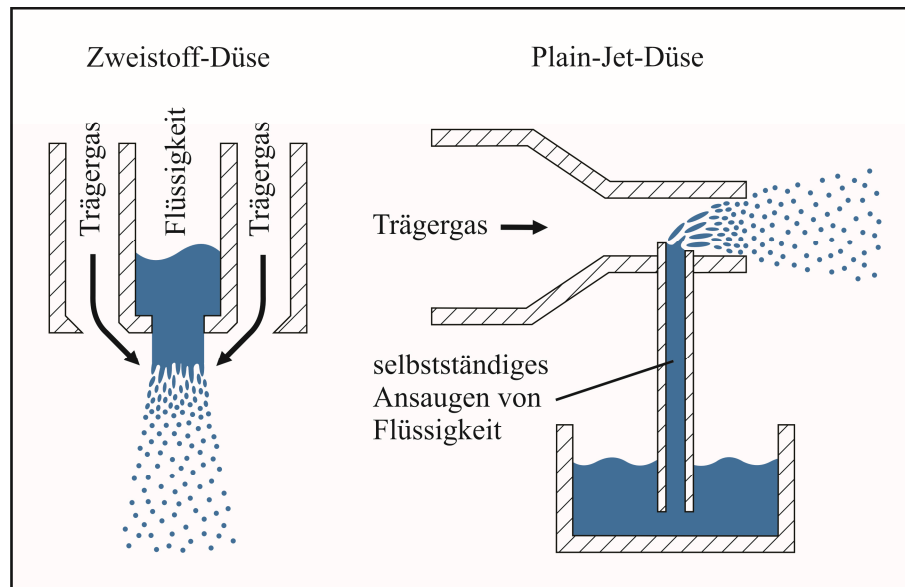


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung verschiedener Zweistoff-Druckdüsen (verändert nach [315, 316]).

Zwar lassen sich auch hier charakteristische Tropfengrößenverteilungen nicht pauschal berechnen, für die Auswahl und Dimensionierung einer für den zu entwickelnden Prozess geeigneten Plain-Jet-Düse können jedoch grundlegende Zusammenhänge bezüglich der erzeugten Tropfendurchmesser formuliert werden:

- Konstruktiv spielen für die realisierte Tropfengrößenverteilung die Geometrie der Düse sowie der Neigungswinkel und der Abstand zwischen Flüssigkeits- und Gasrohr die entscheidende Rolle [316].
- Steigt das sich aus dem Durchmesser Verhältnis von Flüssigkeits- und Gasrohr ergebende Massenstromverhältnis der beiden Komponenten, wird die Tropfenverteilung homogener und feiner [316].
- Vergrößert sich die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit am Ort des Zusammentreffens, sinkt die Tropfengröße des Sprays [316].

Werden diese Faktoren berücksichtigt, lassen sich mit Plain-Jet-Düsen charakteristische Tropfendurchmesser ab 10 μm realisieren, womit sie prinzipiell den besten Kompromiss zwischen kleinen Tropfen mit geringer Größenverteilung und genügend Flüssigkeitsdurchsatz darstellt [300, 315, 321].

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich das vorliegende Kapitel im Kontext theoretischer Überlegungen zur Lösungssuche versteht. Jedoch liegen insbesondere der Zerstäubung von Flüssigkeiten sehr komplexe physikalische Phänomene zugrunde, die sich einer Modellierung und Verallgemeinerung nahezu vollständig entziehen [315, 322]. Dementsprechend werden für die fundierte Auswahl einer geeigneten Düse experimentelle Untersuchungen z. B. per Laserbeugungsspektroskopie und darauf basierende Optimierungsmaßnahmen speziell dann unvermeidbar, wenn die angestrebte Entwicklung zur Skalierung des Prozesses auf einen industriellen Maßstab führen sollte [316, 322].

Die Diskussion der prinzipiellen Machbarkeit verschiedener Erfolg versprechender Realisierungsmöglichkeiten für die Prozessoptimierung war damit vorerst beendet [248]. Somit konnte nachfolgend zum Abschluss der Prozesssynthese ein auf diesen Gedanken basierender erster konzeptioneller Prozessentwurf dargestellt werden.

3.4 Ein erster konzeptioneller Entwurf des zu entwickelnden Prozesses

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bestand darin, ein kontinuierliches Verfahrens zum chemischen Vorspannen dünner Gläser zu entwickeln, das für jeden Ionenaustauschprozess eine neue Salzquelle nutzt. Aus der Vielfalt der dafür infrage kommenden Lösungsvarianten erschien die Beschichtung der Glasoberfläche mit einem kaliumhalten Salz in Verbindung mit einer anschließenden Wärmebehandlung in einem Tunnelofen am besten geeignet.

Auf dem Weg zu einem derartigen Prozess drängte sich zunächst die Fragestellung nach der chemischen Zusammensetzung der Salzschrift auf. Deren Anforderungsprofil sieht neben einer vollständigen und homogen verteilten Kontaktierung der Glasoberfläche vor allem das Verhindern des Herunterlaufens von Salz während der Wärmebehandlung vor. Nach den in den Kapiteln 3.3.1 bis 3.3.3 dargestellten theoretischen Überlegungen lassen sich diese Bedingungen am besten mit einer binären oder ternären Mischung aus KNO_3 , KCl und/oder K_2SO_4 erfüllen. Hierbei sorgt einerseits das Kaliumnitrat für einen schnellen und gleichmäßigen Ionenaustausch zwischen Glas und Salz, da es bei den für das chemische Vorspannen üblichen Temperaturen als Schmelze vorliegt. Andererseits fungieren die beiden festen Salze Kaliumchlorid und -sulfat nicht nur als Bindemittel für das flüssige KNO_3 und verhindern so das Herunterfließen der Kaliumnitratschmelze von den vertikal angeordneten Gläsern, sondern sie nehmen an den Berührungspunkten mit der Glasoberfläche auch selbst am Ionenaustausch und damit am Verfestigungsprozess teil.

Bei der Applikation dieser Salzmischung auf das Glas musste das Hauptaugenmerk auf einer homogenen Verteilung der verschiedenen Bestandteile auf der Glasoberfläche liegen, womit sich eine Sprühbeschichtung gelöster Salze anbot (Abb. 3.4). Dabei scheint Wasser durch seine einfache Handhabung ohne besondere Sicherheitsvorkehrungen und die rückstandslose Verdunstung auf der Glasoberfläche als Lösungsmittel favorisiert. Da nach dessen Trocknung die verbleibende Schicht kristallisierter Salze lediglich einen Bruchteil der Dicke des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms aufweist, ist ein mehrmaliges Beschichten ohne Ablösen der bereits festen Salzschriften erforderlich. Dementsprechend muss sich das Lösungsmittel vor bzw. unmittelbar nach dem Auftreffen auf die Glasoberfläche verflüchtigen, was sich am einfachsten mit der Erwärmung des Glases über den Siedepunkt des Lösungsmittels realisieren

lässt (Abb. 3.10). Um dabei eine hohe Homogenität der Salzverteilung erreichen zu können, steht bei der Auswahl einer geeigneten Düse zwar die Erzeugung kleiner Tropfen mit enger Größenverteilung im Vordergrund, es ist jedoch auch auf eine hohe Sprühquantität zu achten, da diese den kontinuierlichen Charakter des zu entwickelnden Prozesses bestimmt. Den diesbezüglich besten Kompromiss stellen, zumindest nach rein theoretischen Überlegungen, eine bzw. mehrere Plain-Jet-Düsen dar.

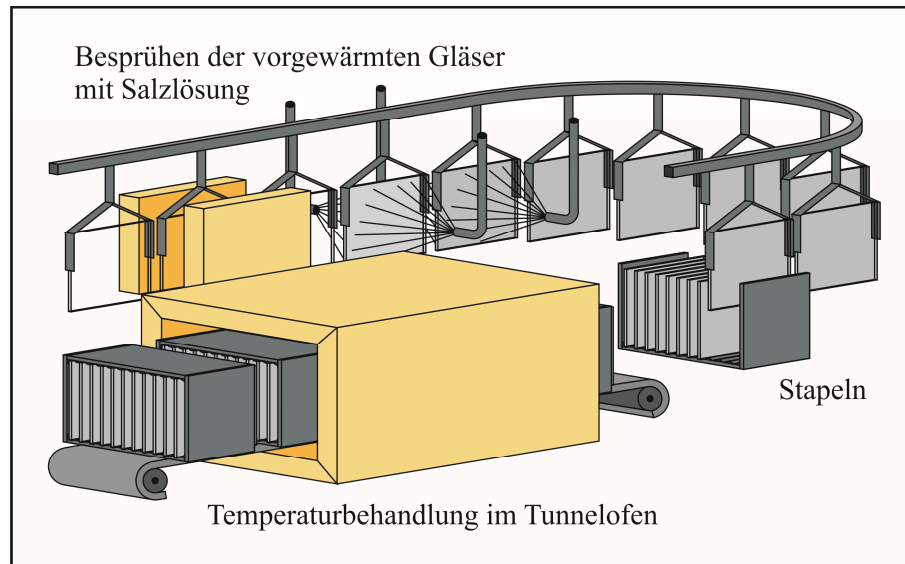


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines ersten konzeptionellen Entwurfs des zu entwickelnden Prozesses.

Nach dieser Formulierung eines ersten konzeptionellen Entwurfs des zu entwickelnden Prozesses war die Lösungssuche als Bestandteil des ingenieurwissenschaftlichen Werkzeuges der Systemtechnik zunächst abgeschlossen. Im Verlauf der Prozessentwicklung galt es nun, die erarbeitete Lösung im Rahmen der Lösungsauswahl auf die gewünschten Funktionen hin zu überprüfen [248].

Kapitel 4

Die erste Umsetzung des Prozesskonzeptes

Getreu dem systemtechnischen Teilgebiet der Lösungsauswahl (Kap. 3) bestand die Zielstellung dieses Kapitels darin, die größtenteils theoretischen Überlegungen des vorangegangenen Kapitels mit Hilfe erster grundlegender Experimente zu verifizieren. Dabei sollte die Fragestellung im Mittelpunkt stehen, inwiefern sich das in Kapitel 3.4 dargestellte Prozesskonzept tatsächlich für die angestrebte verfahrenstechnische Entwicklung eignet. Deren Beantwortung bildete die Entscheidungsgrundlage, ob die Richtung der Prozessentwicklung zu korrigieren war oder weitere Detailstudien definiert werden konnten [248].

Für die Umsetzung dieser Bestrebungen mussten zuallererst die grundlegendsten Annahmen der Lösungssuche (Kap. 3.3) experimentell bestätigt werden (Kap. 4.1). Darauf aufbauend konnte es zur Planung und Durchführung eines ersten Screenings kommen (Kap. 4.2), wobei sich der Begriff des Screenings im Kontext der vorliegenden Arbeit als Synonym für eine Reihe von Versuchen verstand, die mit wenigen Experimenten ein breites Parameterfeld abdecken. Dies wurde notwendig, da sich aus dem geplanten Prozessablauf eine Vielzahl potenzieller Einflussgrößen auf die im Glas realisierten Eigenschaftskombinationen ergab. Die dabei gewonnenen Ergebnisse konnten schließlich diskutiert und für die Ableitung weiterer Entwicklungsmaßnahmen genutzt werden (Kap. 4.3).

Trotz des Screening-Charakters waren die Experimente aufgrund der Notwendigkeit von Festigkeitsmessungen auf eine Vielzahl von Proben angewiesen (Kap. 2.3.1). Vor diesem Hintergrund fiel die Auswahl des Grundglases auf ein handelsübliches Kalknatronsilicatglas. Freilich eignet sich dieses aufgrund seines strukturellen Aufbaus und Relaxationsverhaltens [15] deutlich schlechter für eine Verfestigung durch chemisches Vorspannen als Glaszusammensetzungen auf Basis des Alumosilicat-Systems. Dennoch lassen sich auch damit die grundsätzlichen Einflüsse verschiedener Prozessparameter auf die im Glas realisierten Eigenschaftskombinationen detektieren. Darüber hinaus ist Kalknatronsilicatglas angesichts der Produktion über den Floatprozess das preiswerteste und meist benutzte aller kommerziell hergestellten Gläser [29, 53].

4.1 Die experimentelle Überprüfung grundlegender Annahmen bezüglich der Salzzusammensetzung

Im Zuge der in Kapitel 3.3 dargestellten Diskussion bezüglich der Auswahl einer für den Startpunkt der Prozessoptimierung geeigneten Salzzusammensetzung wurden im Wesentlichen fünf grundlegende Annahmen aufgestellt:

- 1) Bei der ausschließlichen Verwendung fester Salze bildet sich kein homogener Salzfilm auf der Glasoberfläche aus.

- 2) Zwischen festem Salz und Glas kommt es während einer geeigneten Temperaturbehandlung unterhalb des Glastransformationsbereiches zu einem Kalium-Natrium-Ionenaustausch merklichen Umfangs.
- 3) Während des Ionenaustausches wird das feste Salz nicht flüssig.
- 4) Die Nutzung einer zusätzlichen flüssigen Komponente wirkt sich positiv auf den Kalium-Natrium-Ionenaustausch aus.
- 5) Auch bei der Verwendung von flüssigem Salz ändert das feste Salz seinen Aggregatzustand nicht und kann entsprechend als Binder fungieren.

4.1.1 Experimentelles Vorgehen

Für eine experimentelle Bestätigung dieser Thesen musste zunächst das unbehandelte Grundglas hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und seines Transformationsbereiches charakterisiert werden. Dafür wurde das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete 2,7 mm dicke Kalknatronsilicatglas zum einen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops JEOL JSM-7001F inkl. EDAX TRI-DENT per EDX (Kap. 2.3.2) untersucht. Zum anderen fand eine Thermoanalyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch „Differential Scanning Calorimetry“, DSC) statt, bei der eine METTLER TOLEDO DSC822^e und das für die Auswertung thermischer Effekte übliche Tangentenverfahren zum Einsatz kamen [323, 324].

Weiterhin wurden – im Hinblick auf die oftmals notwendigen mechanischen Charakterisierungen mittels Doppelringversuch (Kap. 2.3.3) – aus den Flachglasscheiben handelsüblicher Dimension quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 66 ± 1 mm gebrochen. Die darüber hinaus vor jedem Experiment durchgeführte Reinigungsprozedur der Scheiben sah die folgenden Schritte vor:

- die Stapelung der Gläser in Körben (Abb. 4.1),
- eine Grobwäsche mit Wasser,
- ein erster zehnminütiger Waschgang im Ultraschallbad BANDELIN DK255 mit TICKOPUR R 36 SPEZIAL-REINIGER FÜR ULTRASCHALL bei 65 °C,
- das Abwaschen der Reinigungslösung mit deionisiertem Wasser,
- ein zweiter zehnminütiger Waschgang im Ultraschallbad mit deionisiertem Wasser bei 65 °C und
- eine halbstündige Trocknung in einem Trockenschrank HERAEUS INSTRUMENTS UT6P bei 120 °C¹⁵.

Im Anschluss an die derartige Dimensionierung und Reinigung des Grundglases mussten geeignete Salzmischungen für die Beschichtung ausgewählt werden. Dabei fiel die Entscheidung auf das Modellsystem Kaliumchlorid-Kaliumnitrat, das stellvertretend für die Argumentation in Kapitel 3.4 KCl als feste und KNO₃ als flüssige Komponente enthielt. Da es bei diesen Versuchen zunächst um die Klärung grundlegender Fragestellungen bezüglich der Lösungssuche ging und entsprechend eine unnötige Ver-

¹⁵ Diese Reinigungsmethode war nur dann erfolgreich, wenn beim Brechen des Glases kein Schneidöl zum Einsatz kam. Andernfalls konnten keine zufriedenstellenden Reinigungsergebnisse erzielt werden.

komplizierung zu verhindern war, sollte Kaliumsulfat als zweites infrage kommendes festes Salz vorläufig außen vor bleiben.

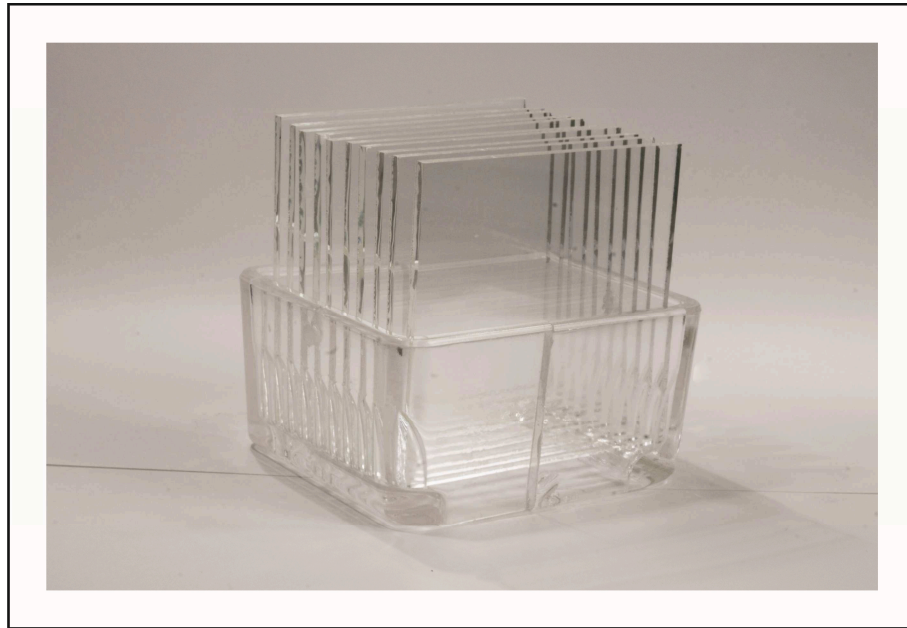


Abbildung 4.1: Zur Reinigung in einen Glaskorb gestapelte quadratische Flachglasproben aus Kalknatronsilicatglas.

Im Fall der Untersuchungen zu These 1 bis 3, die lediglich die Aufbringung festen Salzes auf die Glasoberfläche bedingten, wurden 50 g Kaliumchlorid (VEB JENAPHARM-LABORCHEMIE APOLDA, Kaliumchlorid reinst zur Analyse [purissimum]) in 300 ml deionisiertem Wasser gelöst. Die Applikation dieser Salzlösung auf die Glasoberfläche fand entsprechend dem ersten Konzeptentwurf für die angestrebte Prozessentwicklung (Kap. 3.4) per Sprühbeschichtung statt, für dessen experimentelle Umsetzung eine Beschichtungsanlage zum Einsatz kam (Abb. 4.2). Diese bestand im Wesentlichen aus

- einer feststehenden Airbrush-Pistole (HARDER & STEENBECK AIRBRUSH INFINITY; Düsendurchmesser 0,15 mm; Sprühdruk 3,5 bar), die auf dem Prinzip der Plain-Jet-Düse (Kap. 3.3.4, Abb. 3.9) basiert,
- einem Heiztisch LHG CERAN 500, der die geforderte Erwärmung des Glases auf 150 °C und damit über den Siedepunkt des Lösungsmittels übernahm, und
- einem mechanischen XY-Tisch (JENAER ANTRIEBSTECHNIK MLE-ZF-100-12-400-800-01 mit HY200-3424-310A8-1), mit dem ein mäanderförmiges Verfahren des Heiztisches unter der Sprühpistole und damit eine weitgehend gleichmäßige Beschichtung der Gläser realisiert werden konnte.

Um die Auflagefläche der Glasscheiben auf dem Heiztisch zu minimieren und ein Verrutschen während des mäanderförmigen Verfahrens zu verhindern, wurde zusätzlich ein spezieller Probenhalter aus Glaszylindern und Abstandshaltern montiert (Abb. 4.3). Dies zahlte sich vor allem bei der Beschichtung der zweiten Probenseite aus, da sich so eine Beeinflussung der ersten Beschichtung durch mechanischen Kontakt mit der Heiztischoberfläche weitestgehend unterbinden lies.

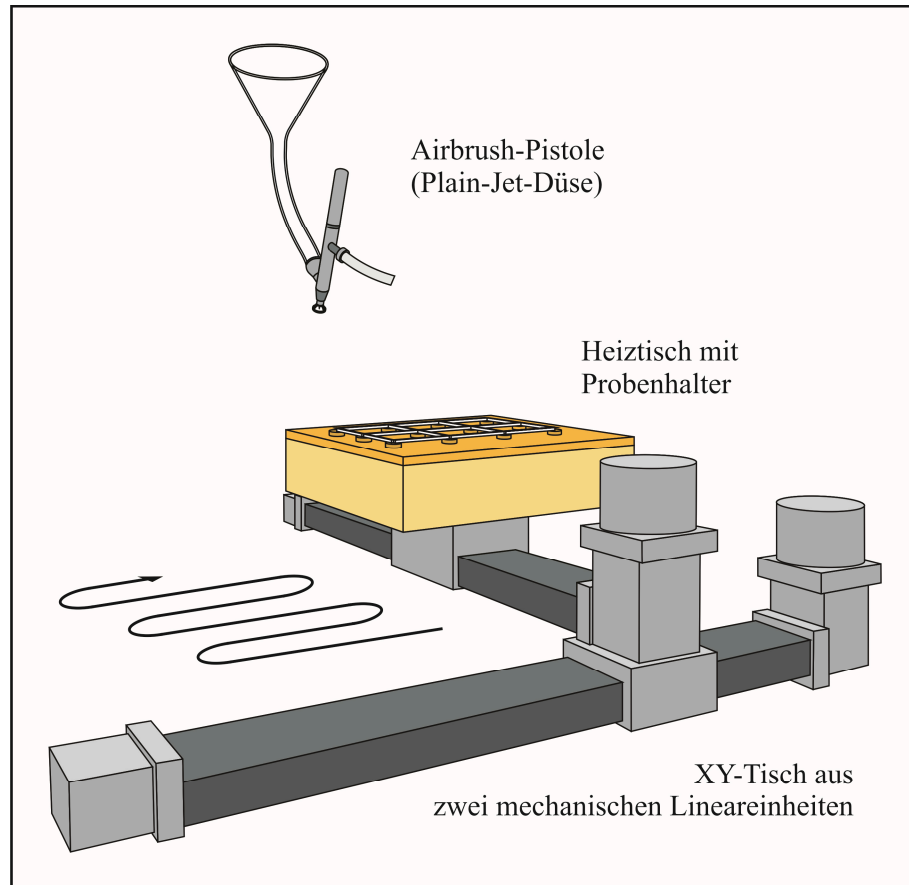


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage bestehend aus Airbrush-Pistole, Heiztisch und mechanischen XY-Tisch.

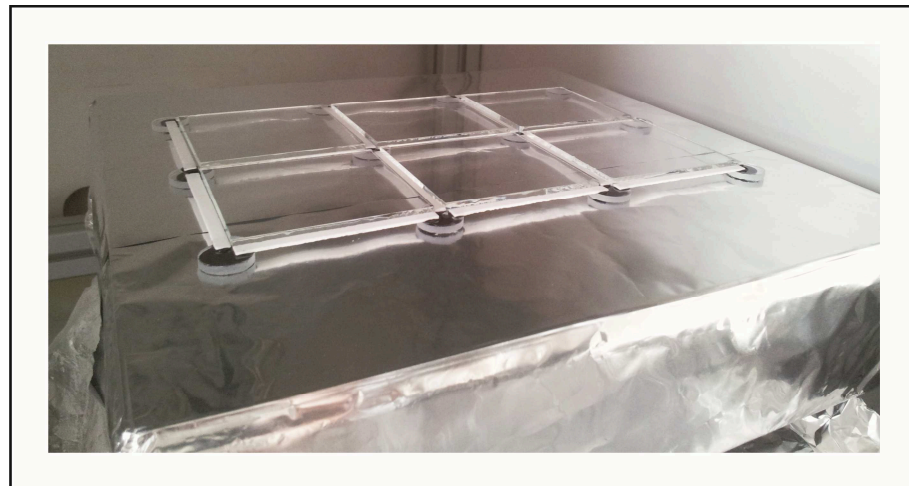


Abbildung 4.3: Mit Flachglasscheiben bestückter Probenhalter aus Glaszylindern und Abstandshaltern (Korund) auf einem Heiztisch, der zum Schutz vor der aufzusprühenden Salzlösung mit Aluminium-Folie umhüllt wurde.

Die auf diese Weise aufgebracht und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Glasoberfläche verbleibenden Schichten aus kristallisierten Salzpartikeln wiesen naturgemäß eine hohe Rauigkeit auf. Dementsprechend erfolgte die Bestimmung der Schichtdicke über die Gewichtszunahme, wozu die

Glasscheiben vor und nach der Beschichtung mit einer Feinwaage (SARTORIUS R160P, QM-System zertifiziert nach DIN EN ISO 9001:2008 und 17025) gewogen wurden. Mit Hilfe der weiterhin gemessenen Probenoberfläche und der aus Tabellenwerken [292] entnommenen Dichte der Salze ließ sich schließlich eine mittlere Höhe der Salzschrift berechnen (Tab. 4-1 und Abb. 4.4). Da für alle Experimente im Rahmen dieses Kapitels fünf Beschichtungsdurchgänge¹⁶ durchgeführt wurden, ergab sich eine mittlere Schichtdicke von ca. 7 μm .

Tabelle 4-1: Durch Auswiegen bestimmte mittlere Höhe der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Glasoberfläche verbleibenden Salzschrift

Beschichtungsdurchgänge mit Anlage	Schichtdicke d [μm]	σ_d [μm]
5	6,91	0,47
10	14,22	0,92
15	21,06	1,90
20	32,21	2,15

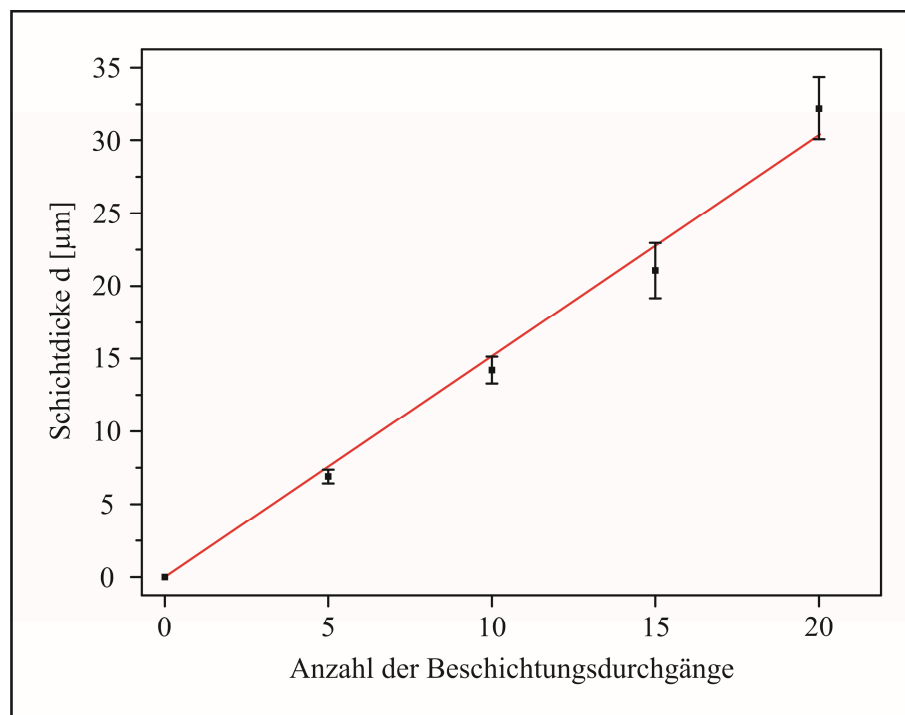


Abbildung 4.4: Durch Auswiegen bestimmte mittlere Höhe der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Glasoberfläche verbleibenden Salzschrift mit Standardabweichung und Ausgleichsgerade.

¹⁶ Ein Beschichtungsdurchgang bezeichnet hier das mäanderförmige Durchfahren des mit Proben bestückten Heiztisches unter dem Sprühnebel der Airbrush-Pistole (Abb. 4.2).

Für die Untersuchungen zu These 4 und 5, die das Aufbringen einer Mischung aus festen und flüssigen Salzen bedingten, kam die Salzzusammensetzung 25 mol% KNO_3 – 75 mol% KCl zum Einsatz. Die Herstellung der Salzlösung sah dabei die Einwaage von 34,4 g Kaliumchlorid (VEB JENAPHARM-LABORCHEMIE APOLDA, Kaliumchlorid reinst zur Analyse [purissimum]) und 15,6 g Kaliumnitrat (CARL ROTH, Kaliumnitrat $\geq 99\%$, p.a., ISO) sowie die Auflösung beider Komponenten in 300 ml deionisiertem Wasser vor. Die sich anschließende Beschichtung erfolgte grundsätzlich analog der bisher beschriebenen.

Für die einheitliche Temperaturbehandlung aller Proben, die gemäß des ersten Konzeptentwurfs für die angestrebte Prozessentwicklung (Kap. 3.4) mit einer vertikalen Lagerung der beschichteten Gläser stattfinden sollte, wurde der in Abbildung 4.5 gezeigte Probenhalter aus V2A-Stahl konstruiert. Weiterhin kam ein passender Container mit Deckel aus dem gleichen Material zum Einsatz (Abb. 4.5). Diese aufwendige experimentelle Ausrüstung war notwendig, da die Verwendung von Kaliumnitrat ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ mit der Bildung von Stickoxiden einhergeht und die Abdampfung und Zersetzung dieser Gase mit einer starken korrosiven Wirkung verbunden ist [24, 256, 257]. Nach der Positionierung des Containers in einem Muffelofen (NABERTHERM, Typ L5) erfolgte die ca. einstündige Aufheizung auf $500\text{ }^\circ\text{C}$, das Halten bei dieser Temperatur für 20 Stunden und die Abkühlung auf Raumtemperatur, bei der die Kühlrate rund 3 K/min betrug.



Abbildung 4.5: Experimentelles Equipment zur Temperaturbehandlung der beschichteten Flachgläser bestehend aus einem Probenhalter zur vertikalen Probenausrichtung sowie einem passenden Container mit Deckel.

Der nach der Temperaturbehandlung am Glas anhaftende Salzfilm konnte unter fließend warmen Wasser binnen weniger Sekunden rückstandsfrei entfernt werden. Den Abschluss der Probenherstellung bildete eine halbstündige Trocknung in einem Trockenschrank (HERAEUS INSTRUMENTS UT6P) bei 120 °C.

Die Detektion der auf diese Weise hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen beschränkte sich in diesem Kapitel auf EDX-Punktmessungen und -Linescans senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche (Kapitel 2.3.2). Dabei betrug die Beschleunigungsspannung im verwendeten Elektronenmikroskop JEOL JSM-7001F inkl. EDAX TRIDENT stets 15 kV, was zu einem Probenstrom von ca. 2,1 nA führte. Bei allen Linescans kam eine 10sekündige Verweilzeit pro Messpunkt bei rund 10000 Counts pro Sekunde sowie eine Schrittweite von rund 1 µm zwischen den einzelnen Messpunkten zum Einsatz.

Da für die experimentelle Bestätigung der Thesen 3 und 5 die Salzschrift während der Temperaturbehandlung direkt zu beobachten war, wurden zusätzlich lichtmikroskopische Untersuchungen (LSM AXIO IMAGER Z1M PASCAL5) in Verbindung mit einem geeigneten Heiztisch (LINKAM HS1500) durchgeführt. Die dafür notwendige Präparation von Rundproben (Durchmesser 6 mm, Höhe 1 mm) erfolgte über das Ausbohren mit Hilfe eines diamantbesetzten Hohlbohrers sowie dem mechanischen Schleifen und Polieren der „Zinnseite“ des per Floatverfahren hergestellten Kalknatronsilicatglases. Die zu beschichtende „Atmosphärenseite“ wurde dabei bewusst in keinerlei Form bearbeitet. Die sich anschließende Reinigung und Beschichtung der Proben verlief analog der bisher dargestellten Vorgehensweise.

4.1.2 Ergebnisse und Auswertung

Die chemische Zusammensetzung des unbehandelten Grundglases (Tab. 4-2) entsprach derjenigen eines handelsüblichen Kalknatronsilicatglases. Der Glastransformationsbereich T_g beträgt rund 580 °C (Abb. 4.6).

Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung des unbehandelten Grundglases (Kalknatronsilicatglas)

Oxid	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO
Konzentration K [mol%]	13,59	4,57	0,96	71,06	0,42	0,48	8,92
σ_K	1,0	0,4	0,2	3,9	0,3	0,2	0,6

Abbildung 4.7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer reinen Kaliumchlorid-Salzschrift auf der Glasoberfläche nach der Temperaturbehandlung. Da sich lediglich ein unregelmäßiges Netzwerk von kristallisierten Salzpartikeln mit vergleichsweise großen Hohlräumen ausbildete, bestätigt dies die Annahme, dass sich mit der ausschließlichen Verwendung fester Salze kein homogener Salzfilm auf der Glasoberfläche realisieren lässt (These 1).

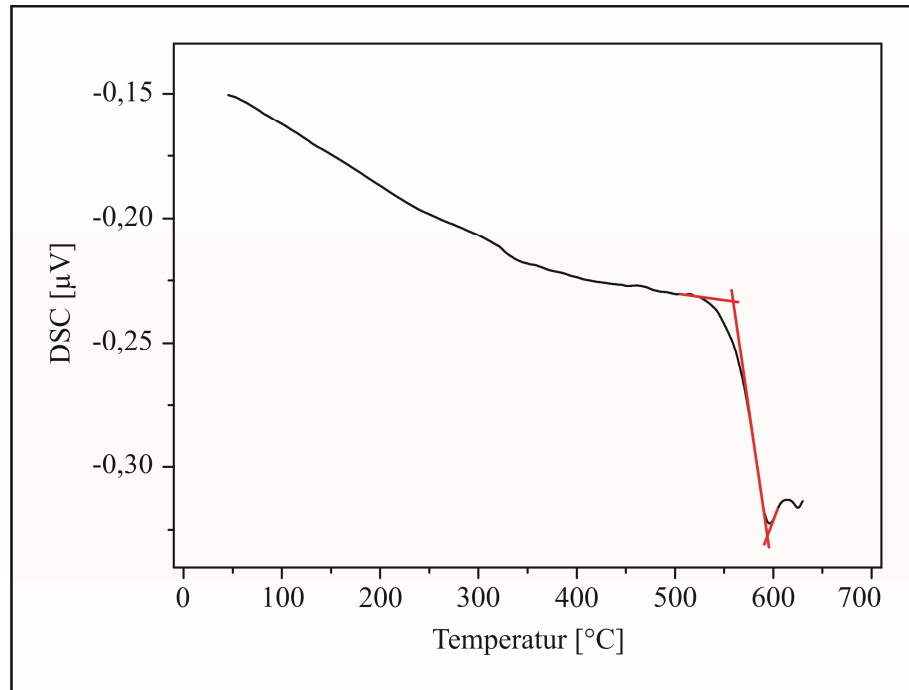


Abbildung 4.6: DSC-Messung des unbehandelten Grundglases (Kalknatronsilicatglas) inkl. der Tangenten zur Bestimmung des Glastransformationsbereiches, Aufheizrate 10 K/min.

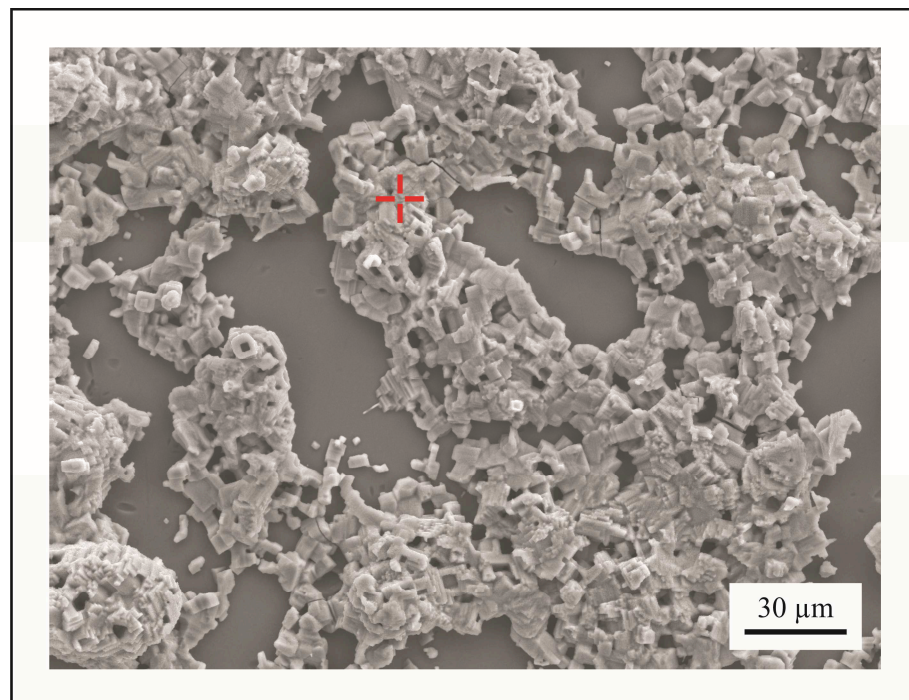


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer reinen Kaliumchlorid-Salzschrift auf der Glasoberfläche nach der Temperaturbehandlung mit der Kennzeichnung des Ortes einer EDX-Punktmessung (rotes Fadenkreuz).

Die weiterhin auf der Oberfläche eines Salzpartikels durchgeführte EDX-Punktmessung (Abb. 4.7: rotes Fadenkreuz) führte zu den in Tabelle 4-3 dargestellten Elementkonzentrationen. Die lediglich marginalen Sauerstoff- und Silicium-Anteile wiesen dabei darauf hin, dass der Elektronenstrahl an dieser Stelle

nur äußerst gering in die Glasoberfläche eindrang und folglich weitestgehend die chemische Zusammensetzung des Salzpartikels detektiert werden konnte. Die aus diesem Grund unter Vernachlässigung von Sauerstoff und Silicium berechnete Zusammensetzung des Salzkristalls ergab 84,1 mol% Natriumchlorid und 15,9 mol% Kaliumchlorid, womit während der Temperaturbehandlung ein Großteil der Kalium-Ionen im KCl durch Natrium-Ionen ersetzt wurde.

Tabelle 4-3: Ergebnis einer EDX-Punktmessung auf der Oberfläche eines Salzpartikels (Ort der Messung siehe Abb. 4.7)

Element	O	Na	Si	Cl	K
Konzentration K_E [%]	1,1	32,56	0,23	58,26	7,85
σ_{KE}	0,3	2,5	0,1	2,7	0,4

Dieses erste Indiz darauf, dass es auch zwischen festem Salz und Glasoberfläche zu einem Kalium-Natrium-Ionenaustausch merklichen Umfangs kommt, galt es mit der Detektion der Kaliumkonzentration im Glas zu untermauern. Das Ergebnis des dafür durchgeführten EDX-Linescans senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche wird in Abbildung 4.8 dargestellt und zeigt ein für den Ionenaustausch typisches Diffusionsprofil (Kap. 2.3.2). Beide Analysen zusammen ergaben eine experimentelle Bestätigung von These 2.

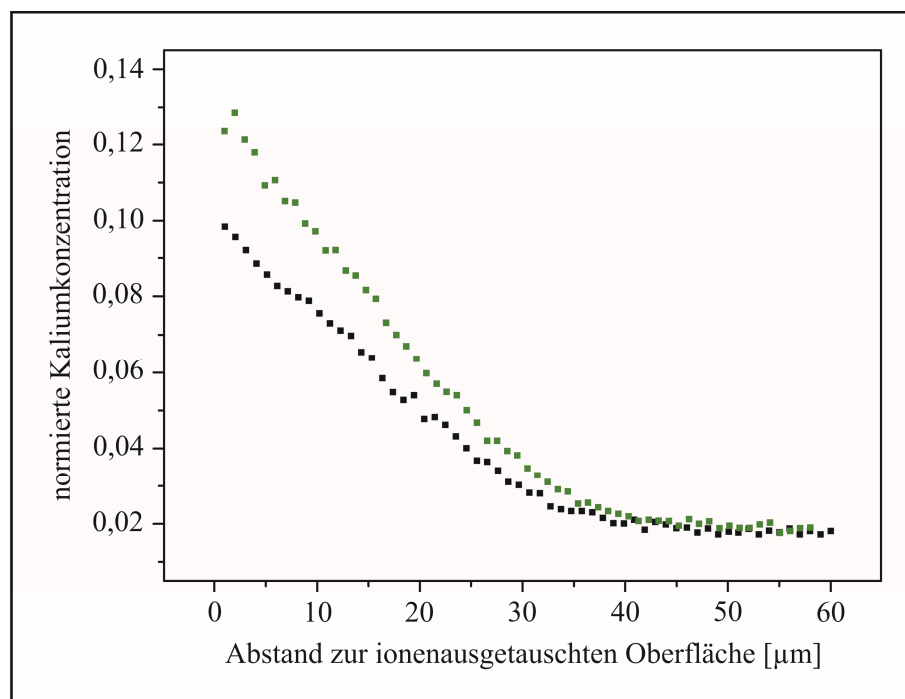


Abbildung 4.8: Zwei EDX-Linescans senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche im Vergleich: an einem Glas, das mit reinem Kaliumchlorid beschichtet und anschließend wärmebehandelt wurde (schwarz) und an einem Glas, das mit einer Salzmischung aus 25 mol% KNO_3 und 75 mol% KCl beschichtet und anschließend wärmebehandelt wurde (grün).

Für die Untersuchung des Verhaltens des reinen Kaliumchlorids während der Temperaturbehandlung (These 3) wurde ein Heitzischexperiment im Lichtmikroskop durchgeführt, von dem repräsentative Aufnahmen der Salzschrift auf der Glasoberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten in Abbildung 4.9 dargestellt sind. Aus diesen geht hervor, dass sich die Salzpartikel während des Ionenaustausches mit der Glasoberfläche in ihrer Form nicht erkennbar veränderten, womit entsprechend auch keine partielle Verflüssigung stattfinden konnte. Dies bestätigt These 3 im vollen Umfang.

Die Fragestellung, ob sich die Nutzung einer zusätzlichen flüssigen Komponente in der Salzmischung positiv auf den Kalium-Natrium-Ionenaustausch auswirkt (These 4), wurde mit Hilfe eines EDX-Line-scans senkrecht zur beschichteten Oberfläche untersucht (Abb. 4.8). Im Vergleich zum Ionenaustausch mit ausschließlich festem KCl (These 2, Abb. 4.8) ergab sich dabei eine deutlich höhere Kaliumkonzentration an der Glasoberfläche und im ionenausgetauschten Volumen darunter. Folglich kann These 4 als experimentell bestätigt angesehen werden.

Für die abschließende Überprüfung von These 5, die bei der Verwendung von flüssigem Salz einen konstanten Aggregatzustand des festen Salzes postuliert, kam wiederum die Heitzischmikroskopie zum Einsatz. Die in Abbildung 4.10 dargestellten repräsentativen Aufnahmen der Salzschrift auf der Glasoberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten zeigen, dass sich eine fließende Flüssigphase bildete, die die festen Partikel (dunkel) umschloss und bedeckte. Deren Form und Position veränderte sich jedoch im Verlauf der Temperaturbehandlung nicht wesentlich, womit eine entsprechende Funktion als Binder grundsätzlich gewährleistet werden kann.

Die fünf elementaren Annahmen der Lösungssuche ließen sich damit experimentell bestätigen. Auf dieser Grundlage konnte es nun zur Planung und Durchführung eines ersten Screenings kommen.

4.2 Ein erstes Screening für den Sprühprozess

Aus der in Kapitel 3 für die angestrebte Prozessentwicklung synthetisierten Lösung ergab sich eine Vielzahl potenzieller Faktoren, die die im Glas realisierten Eigenschaftskombinationen grundsätzlich beeinflussen können. Dementsprechend stellte die Klärung der Fragestellung, welche dieser Größen einen entscheidenden Einfluss haben und welche lediglich eine untergeordnete Rolle spielen, die zentrale Zielstellung des ersten Screenings dar. Auf dieser Basis ließ sich anschließend entscheiden, ob sich das in Kapitel 3.4 dargestellte Prozesskonzept tatsächlich für die angestrebte verfahrenstechnische Entwicklung eignet und folglich weitere Detailstudien definiert werden konnten. Anderenfalls wäre die grundlegende Richtung der Prozessentwicklung umgehend zu korrigieren gewesen [325].

Zur Durchführung des ersten Screenings bot sich das ingenieurwissenschaftliche Werkzeug der statistischen Versuchsplanung¹⁷ an, da es im Wesentlichen zwei entscheidende Vorteile gegenüber der herkömmlichen „Ein-Faktor-Optimierungen“ aufweist. Zum einen wird jedes Ergebnis mehrfach genutzt, was die Anzahl der Versuche für einen spezifischen Informationsgewinn deutlich reduziert [325]. Zum anderen erleichtert die systematische Darstellung der Resultate die Ableitung von Maßnahmen sowie die Übertragung auf zukünftige Entwicklungen und andere Nutzer [325]. Beides resultiert in einer verhältnismäßig hohen Absicherung gegen Fehlentscheidungen [325].

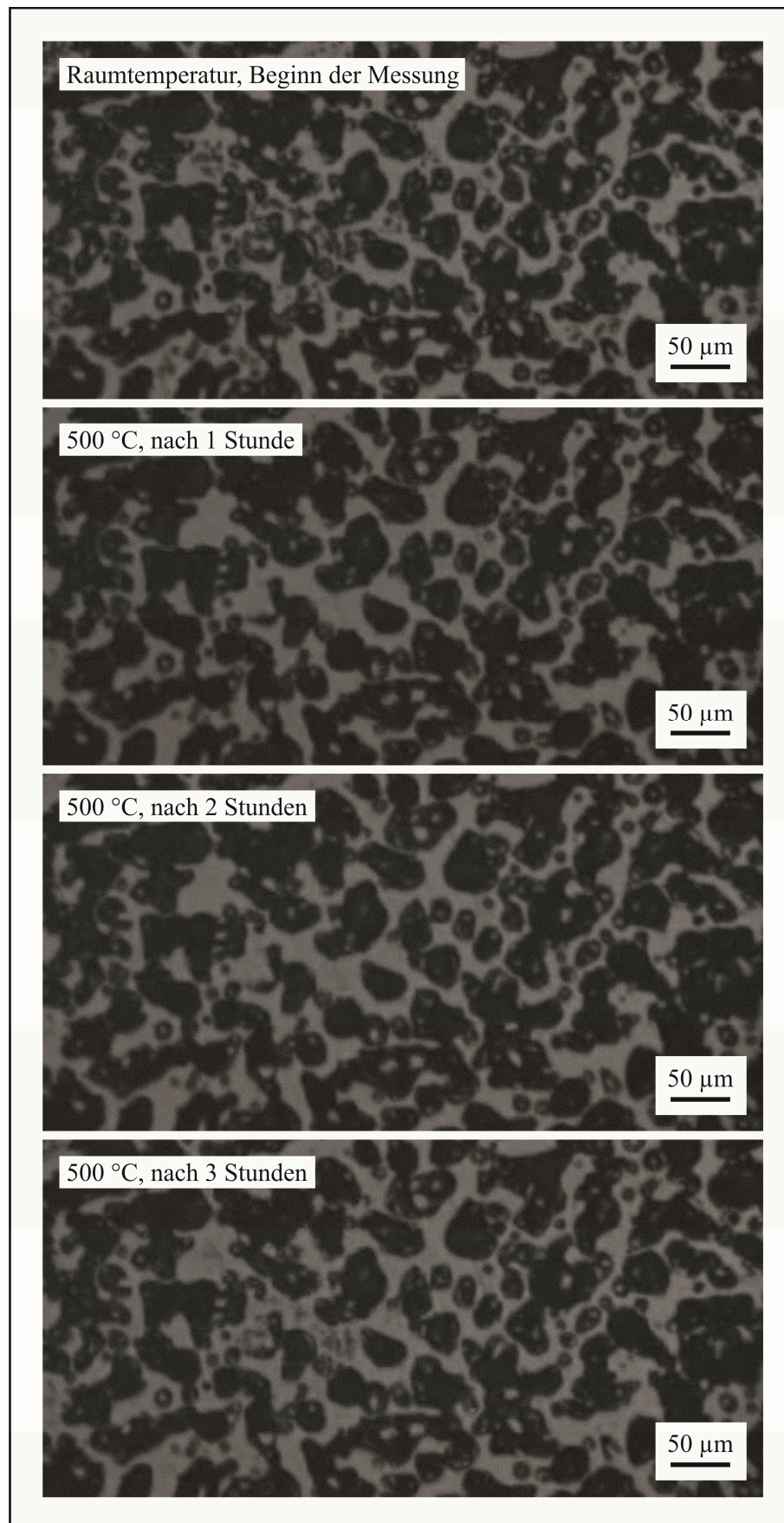


Abbildung 4.9: Repräsentative Aufnahmen eines Heiztischexperimentes im Lichtmikroskop an einem Glas, das zuvor mit reinem Kaliumchlorid beschichtet wurde: Die Salzpartikel (schwarz) verändern ihre Form während der Temperaturbehandlung nicht.

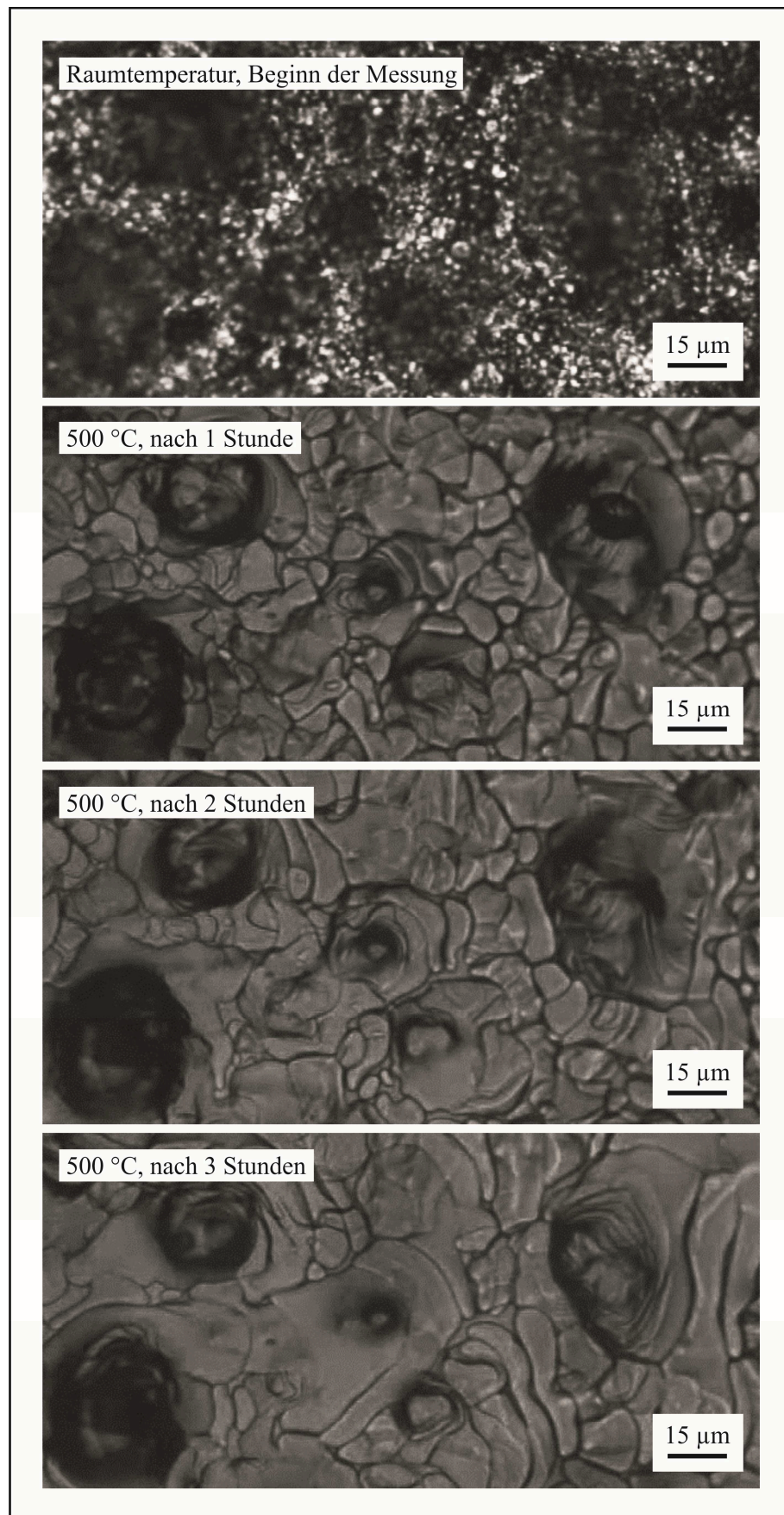


Abbildung 4.10: Repräsentative Aufnahmen eines Heiztischexperimentes im Lichtmikroskop an einem Glas, das zuvor mit einer Salzmischung aus 25 mol% KNO_3 und 75 mol% KCl beschichtet wurde: Die flüssige Phase (hellgrau) fließt und umschließt die festen Partikel (dunkelgrau), die ihre Form und Position jedoch nicht verändern.

Ein kompletter Zyklus der statistischen Versuchsplanung und -auswertung sieht dabei nach KLEPPMANN [260] die folgenden neun Punkte vor:

- die Beschreibung der Ausgangssituation,
- die Formulierung eines Untersuchungsziels,
- die Definition von Zielgrößen,
- die Bestimmung von Faktoren
- die Festlegung von Faktorstufen,
- die Aufstellung des Versuchsplans,
- die Durchführung der Versuche,
- die Auswertung der Versuche und
- die Interpretation der Ergebnisse inkl. der Ableitung von Folgemaßnahmen.

Die Ausgangssituation der angestrebten Prozessentwicklung ist mit der Darstellung des Standes der Technik (Kap. 3.1), der Lösungssuche (Kap. 3.3 und Kap. 3.4) sowie der experimentellen Bestätigung der dabei gemachten grundlegenden Annahmen (Kap. 4.1) bereits hinreichend erläutert. Gleiches gilt für die eben formulierte Zielstellung des ersten Screenings. Den restlichen Punkten widmen sich die folgenden Teilkapitel.

4.2.1 Die Zielgrößen

Um bei der angestrebten Verwendung einer Mischung aus festen und flüssigen Salzen möglichst homogene Bedingungen für den Ionenaustausch zwischen Salzschrift und Glas gewährleisten zu können, darf der mittlere Abstand der festen Salzpartikel nicht zu groß sein. Anderenfalls würden sich analog der ausschließlichen Verwendung von flüssigem Kaliumnitrat (Kap. 3.3.1) instabile und ungleichmäßige Bedingungen in den Zwischenräumen der festen Salzkristalle ausbilden. Da ein gleichmäßiger Ionenaustausch jedoch entscheidend für die Effektivität des chemischen Vorspannens ist, musste diese – im Folgenden als Bedeckungsgrad B bezeichnete – Größe im Mittelpunkt der Ziele des ersten Screenings stehen.

Eine direkte Beobachtung der Mischung aus festen und flüssigen Salzen während des Ionenaustausches gestaltete sich jedoch schwierig, da die hierfür grundsätzlich in Frage kommende Heitischmikroskopie lediglich mit horizontal ausgerichteten Proben durchzuführen ist. Ein eventuelles Herunterfließen der überschüssigen flüssigen Komponenten von der vertikal angeordneten Glasoberfläche konnte somit nicht mit in die Untersuchung einbezogen werden. Aus diesem Grund wurde sich hinsichtlich der Bestimmung des Bedeckungsgrades für denjenigen Oberflächenanteil entschieden, der auch nach der Wärmebehandlung noch mit Salz bedeckt ist. Die experimentelle Umsetzung erfolgte dabei mit Hilfe von lichtmikroskopischen Aufnahmen im Dunkelfeld (Abb. 4.11 und Abb. 4.12) und einer geeigneten Bild-

¹⁷ Für die umfangreichen mathematischen Grundlagen der statistischen Versuchsplanung und Erläuterungen zu den im Folgenden genutzten Begriffen sei an dieser Stelle auf Überblicksarbeiten von SCHEFFLER [326], SIEBERITZ ET AL. [327] und KLEPPMANN [325] verwiesen. Beides würde den Rahmen des vorliegenden Kapitels bei weitem übersteigen.

auswertung an Proben, die einer Temperaturbehandlung mit vertikaler Lagerung (Kap. 4.1.1) unterzogen wurden.

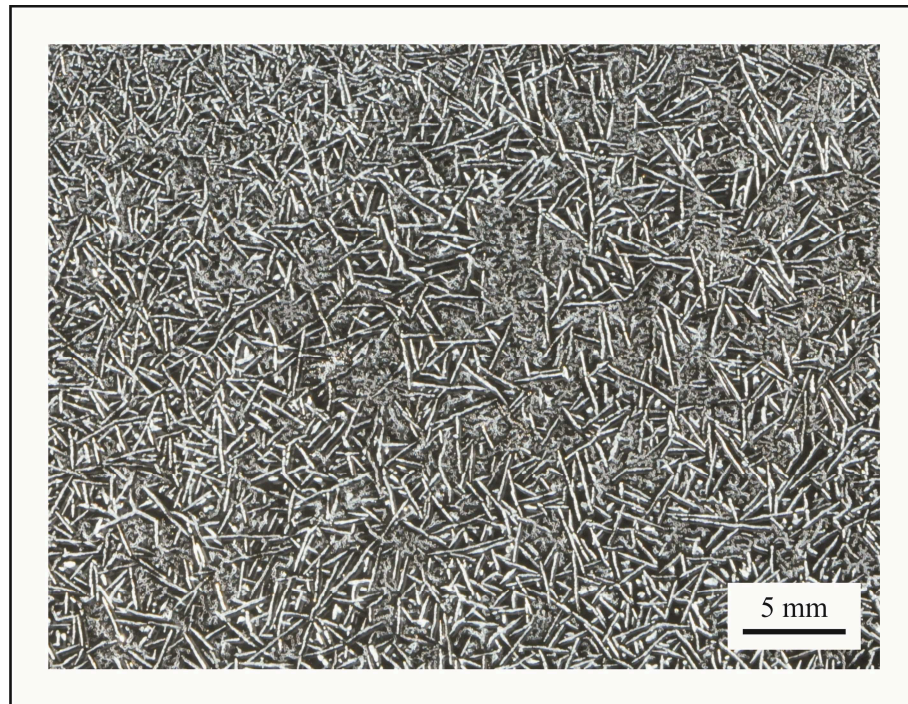


Abbildung 4.11: Lichtmikroskopische Aufnahme der Salzschrift auf der Glasoberfläche nach der Temperaturbehandlung im Dunkelfeld zur Bestimmung des Bedeckungsgrades (hier 55,6 %): die hellen Strukturen sind Salzkristalle; die schwarzen Bereiche sind nicht mit Salz bedeckt.

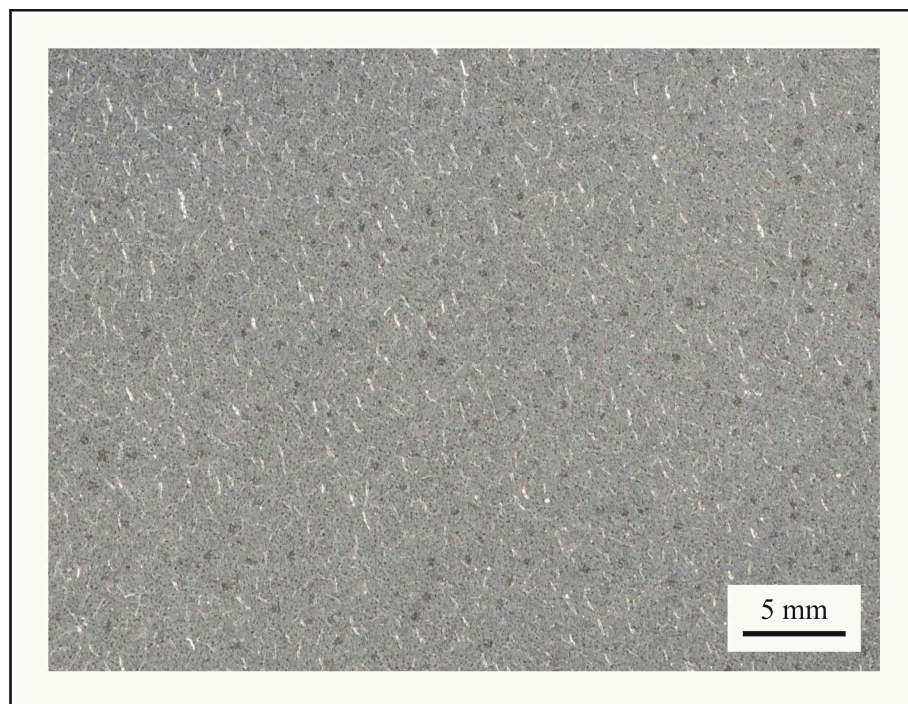


Abbildung 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der Salzschrift auf der Glasoberfläche nach der Temperaturbehandlung im Dunkelfeld zur Bestimmung des Bedeckungsgrades (hier 99,3 %).

Je nach Salzzusammensetzung ergaben sich dabei ganz unterschiedliche Salzkristall-Muster und Bedeckungsgrade (Abb. 4.11 und Abb. 4.12). So zeigt Abbildung 4.11 z. B. einen vergleichsweise niedrigen Bedeckungsgrad von lediglich 56 %, bei dem deutlich Oberflächenbereiche zu erkennen sind, die nach der Temperaturbehandlung nicht mehr mit Salz bedeckt sind. Abbildung 4.12 visualisiert trotz gleichen Temperaturmanagements dagegen einen hohen Bedeckungsgrad, bei dem die Salzschrift sehr homogen und weitestgehend geschlossen erscheint. Dabei wurde gegenüber Abbildung 4.11 lediglich die Salzzusammensetzung variiert.

Neben der Gewährleistung eines hohen Bedeckungsgrades B und damit eines gleichmäßigen Ionenaustausches zwischen Salzfilm und Glasoberfläche sollte das grundlegende Ziel des chemischen Vorspannens – die Steigerung der Gebrauchsfestigkeit gegenüber dem unbehandelten Grundglas – als zweites zentrales Ziel des ersten Screenings fungieren. Daraus ergaben sich die messbaren Zielgrößen

- Biegefestigkeit σ_B (Kap. 2.3.1),
- Eindringtiefe der Kalium-Ionen X_K (Kap. 2.3.2),
- Maximalwert der mechanischen Spannungen σ (Kap. 2.3.3),
- Tiefe des verspannten Volumenbereiches X_σ (Kap. 2.3.3) und
- Mikrohärtigkeit H (Kap. 2.3.4).

4.2.2 Die Faktoren

Im nächsten Schritt der Versuchsplanung waren physikalische und technologische Aspekte zu definieren, die voraussichtlich einen signifikanten Einfluss auf die beabsichtigten Zielgrößen haben [325, 326]. Aufgrund des Informationsdefizits zu Beginn der Prozessoptimierung konnte dabei die Bedeutung der jeweils in Frage kommenden Einflussgrößen zunächst lediglich vermutet werden [325, 326]. Die mit Hilfe eines Gedankenexperiments (Brainstorming) zusammengetragenen Einflussgrößen (Tab. 4-4) waren weiterhin nach deren – ebenfalls abzuschätzenden – Relevanz zu kategorisieren [325]:

- Kategorie 1: Die Größe ist für die Zielgrößen nicht von Bedeutung bzw. es ist keine systematische Einflussnahme möglich.
- Kategorie 2: Die Größe spielt für die Zielgrößen lediglich eine untergeordnete Rolle.
- Kategorie 3: Es handelt sich um eine wichtige Einflussgröße und damit um einen Faktor, der innerhalb des Versuchsplans variiert werden sollte.

Dies führte dazu, dass sich aus der Vielzahl potenzieller Einflussgrößen eine handhabbare Anzahl von vier Faktoren für das erste Screening herauskristallisierte [325]:

- 1) die aus dem KNO_3 -, KCl - und K_2SO_4 -Anteil bestehende Salzzusammensetzung,
- 2) die mittlere Höhe der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Glasoberfläche verbleibenden Schicht aus kristallisierten Salzpartikeln (Schichtdicke),
- 3) die Temperatur der Wärmebehandlung und
- 4) die Dauer der Temperaturbehandlung¹⁸.

Tabelle 4-4: Ergebnisse eines Gedankenexperimentes zur Festlegung von physikalischen und technologischen Aspekten, die voraussichtlich einen signifikanten Einfluss auf den zu entwickelnden Prozess haben

Prozessabschnitt	Einflussgrößen inkl. zugewiesener Kategorien
Beschichtung	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatur der Glasscheiben während der Beschichtung (2) - Temperatur der Salzlösung beim Auftreffen auf die Glasoberfläche (1) - Düsenquerschnitt und -druck, die beide den Tropfendurchmesser der Salzlösung bestimmen (2) - Relativgeschwindigkeit der Glasproben gegenüber der Düsenposition (2) - jeweiliger Anteil an Kaliumnitrat, Kaliumchlorid und/oder Kaliumsulfat in der Salzmischung (3) - Wasseranteil der Salzlösung (2) - mittlere Höhe der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Glasoberfläche verbleibenden Schicht aus kristallisierten Salzpartikeln (Schichtdicke) (3) - Homogenität der Schichtdicken-Verteilung (2) - Homogenität der Verteilung der verschiedenen Salz-Ionen in der Lösung (2) - Verunreinigungen der Salzlösung (2)
Temperaturbehandlung	<ul style="list-style-type: none"> - Aufheizgeschwindigkeit (1) - Temperatur der Wärmebehandlung (3) - Dauer der Temperaturbehandlung (3) - chemische Zusammensetzung der Ofenraum-Atmosphäre (1) - Kontaktstellen der Glasoberfläche mit dem Probenhalter (1) - Temperaturverteilung im Ofenraum (2) - Abkühlgeschwindigkeit (2)

4.2.3 Die Faktorstufen

Die sich an die Festlegung der Faktoren anschließende Fragestellung nach deren Variationsbreite ließ sich mit Hilfe der Definition von spezifischen Faktorstufen beantworten. Da bezüglich der Salzzusammensetzung (Faktor 1) dabei zu Beginn der angestrebten Prozessentwicklung keinerlei Informationen über ein mögliches Optimum in dem ternären Diagramm $\text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$ vorlagen, kam die in solchen Fällen übliche Untersuchung eines zur Mitte hin symmetrischen Bereiches zum Einsatz (Tab. 4-5 und Abb. 4.13) [325].

Gleiches galt grundsätzlich zwar auch für die Schichtdicke (Faktor 2), hier wird jedoch der in Frage kommende Variationsbereich nach oben hin maßgeblich durch den Zeitaufwand des Beschichtungsvorgangs begrenzt, denn dieser bestimmt den kontinuierlichen Charakter des zu entwickelnden Prozesses. Daraus folgte hinsichtlich des für alle Beschichtungen im Rahmen des ersten Screenings eingesetzten

¹⁸ Die Einflussgrößen der Kategorien 1 und 2 waren entsprechend während der Durchführung der Versuche so konstant wie möglich zu halten [325].

und bereits in Kapitel 4.1.1 beschriebenen experimentellen Aufbau eine Beschränkung auf 5, 10 und 15 Beschichtungszyklen pro Probenseite. Da sich weiterhin in einer Reihe von Vorversuchen das Salz-Wasser-Verhältnis von 1 g auf 20 ml für alle festgelegten Salzzusammensetzungen des ersten Screenings als gut zu sprühen erwies, beliefen sich die Faktorstufen der Schichtdicke letztendlich auf 2, 4 und 6 μm .

Tabelle 4-5: Faktorstufen der Salzzusammensetzung (Faktor 1) im Rahmen des ersten Screenings

Bezeichnung	Salzzusammensetzung [mol%]		
	KNO ₃	KCl	K ₂ SO ₄
eS-1	33	33	33
eS-2	50	25	25
eS-3	25	50	25
eS-4	25	25	50

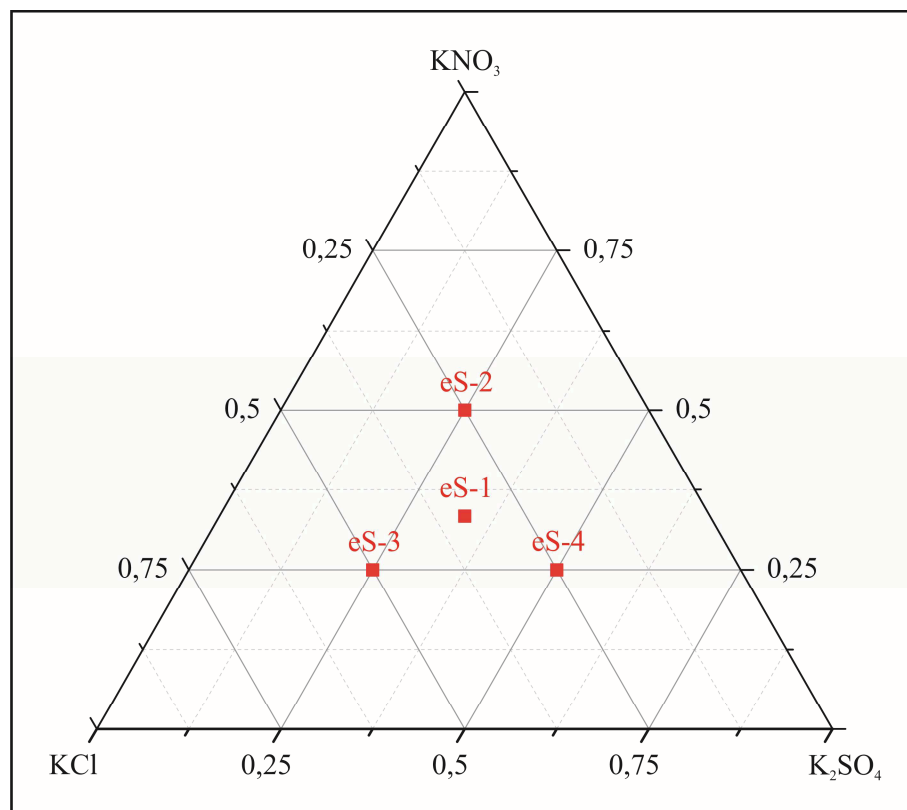


Abbildung 4.13: Grafische Darstellung der Faktorstufen der Salzzusammensetzung (Faktor 1) im Rahmen des ersten Screenings.

Die Variationsbreite der Temperatur der Wärmebehandlung (Faktor 3) wies zwei feste Schranken auf. Auf der einen Seite sollte aufgrund der Argumentation in Kapitel 3.3 das Kaliumnitrat bei den Tempe-

turen des Ionenaustausches als flüssige Komponente vorliegen, auf der anderen Seite durfte der Transformationsbereich des Glases nicht erreicht werden (Kap. 2.2). Beides führte jedoch lediglich zu dem grundsätzlich in Frage kommenden sehr großen Temperaturbereich zwischen 330 und 580 °C, womit weitere Vorversuche notwendig waren (Kap. 4.1.2) [292]. Da bei der für den Startpunkt der Prozessoptimierung vorgesehenen Salzzusammensetzung (Kap. 3.3.3) der Ionenaustausch zwischen Glasoberfläche und Salzschrift hauptsächlich über das flüssige KNO_3 stattfinden sollte, bot sich dafür die Reproduktion des Standes der Technik (Kap. 3.1) im Labormaßstab an. Hierbei sind in der Literatur günstige Temperaturen im Bereich zwischen 400 °C und rund 100 °C unterhalb des Transformationsbereiches des Grundglases zu finden, womit die Wärmebehandlung zusätzlich auf 380 bis 500 °C eingeschränkt werden konnte [6, 251, 253, 328]. Die Schrittweite betrug dabei 30 K.

Kommen bei der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab weiterhin verschiedene Eintauchzeiten zum Einsatz, können gleichzeitig auch die Stufen des Faktors 4 festgelegt werden. Analog zur Dicke der aufgetragenen Salzschrift (Faktor 2) steht jedoch auch hier der kontinuierliche Charakter des zu entwickelnden Prozesses auf dem Spiel, da bei einer langen Dauer der Temperaturbehandlung entweder die Geschwindigkeit im Tunnelofen stark herabgesetzt oder dessen räumliche Ausdehnung sehr groß gestaltet werden müsste (Kap. 3.4). Da im Gegensatz zur Temperatur der Wärmebehandlung hierfür allerdings keinerlei Literaturangaben bzw. industrielle Vorinformationen existierten, fiel die Entscheidung zunächst auf einen sehr weit gefassten Bereich mit den Faktorstufen von 1, 2, 4, 8, 16, 32 und 48 Stunden.

Experimentelles Vorgehen zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab

Die Dimensionierung und Reinigung aller Proben für das mehrstündige Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze (Stand der Technik, Kap. 3.1) lief nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorgehensweise ab. Auch das experimentelle Equipment entsprach demjenigen, das bereits zur Überprüfung der grundlegenden Annahmen bezüglich der Salzzusammensetzung Verwendung fand (Abb. 4.5).

Der diesmal mit Kaliumnitrat (CARL ROTH, Kaliumnitrat $\geq 99\%$, p.a., ISO) befüllte Container aus V2A-Stahl wurde zusammen mit den im Probenhalter positionierten Scheiben in einem Stahlkammerofen LINN VMK 135S auf die jeweilige Temperatur des Ionenaustausches erwärmt. Die durchschnittliche Aufheizrate betrug dabei ca. 5 K/min. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur sah das Temperaturprogramm eine Haltezeit von einer Stunde vor. So ließen sich ein weitgehender Wärmeausgleich im Ofenraum und das vollständige Aufschmelzen des Kaliumnitrats gewährleisten. Die für den Ionenaustausch festgelegte Dauer begann mit dem anschließenden Eintauchen der Gläser in das flüssige KNO_3 und endete mit dem Herausheben. Dabei wurde der Deckel des Containers lediglich für diese beiden Prozessschritte geöffnet, was zu einer Minimierung des durch die Stickoxide entstehenden Gefahrenpotenzials führte. Den Abschluss der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab bildete der Abkühlvorgang auf Raumtemperatur, für den die Proben abermals im Ofenraum verblieben.

Da beim Herausziehen der Scheiben aus der Kaliumnitratschmelze stets ein dünner Salzfilm an der Glasoberfläche anhaftete (Kapitel 3.3.4), war auch hier ein abschließender Waschvorgang inkl. Trocknung notwendig. Beides verlief wiederum analog zu der in Kapitel 4.1.1 dargestellten Vorgehensweise.

Zur Charakterisierung der auf diese Weise hergestellten Proben kamen alle im Hinblick auf die angestrebte Prozessentwicklung für signifikant erachteten Untersuchungsmethoden zum Einsatz (Kap. 2.3). Somit konnten neben der Festlegung von Faktorstufen für das erste Screening auch gleichzeitig erste Referenzwerte für die gegenwärtig mit dem chemischen Vorspannen zu erzielenden Eigenschaftsänderungen im Glas kreiert werden.

Die Messung der Festigkeitssteigerung erfolgte entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.3.1 per Doppelringversuch R30 (ZWICK/ROELL UNIVERSALPRÜFMASCHINE 1445), wobei die Probenoberseite zur Beurteilung des geometrischen Bruchausgangs mit einer dünnen Polymerfolie beklebt wurde. Die zur Auswertung dieser Messungen empfohlene Verwendung der WEIBULL-Verteilung kam jedoch im Rahmen der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab nicht zum Einsatz. Die Gründe dafür lagen einerseits darin, dass die geplanten Experimente in erster Linie zur Festlegung von Faktorstufen dienen sollten und somit lediglich einen Überblickscharakter aufweisen mussten. Andererseits ergab sich aus dem zunächst weit zu fassenden Temperatur- und Zeitfenster eine große Anzahl an Versuchen. Folglich konnten pro Versuchspunkt lediglich zehn Proben angefertigt werden, womit die für die Anwendung der WEIBULL-Verteilung grundlegende Prüfung der Stichprobe auf „Normalverteilung“ (Kap. 2.3.1) nicht möglich war. Stattdessen wurde hier der Mittelwert als „charakteristischer Wert“ und die Standardabweichung als Maß für die Streuung der Festigkeitswerte verwendet (Kap. 2.3.1).

Hinsichtlich aller EDX-Analysen im Rahmen der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab kam die in Kapitel 4.1.1 beschriebene Vorgehensweise zum Einsatz. Für die zusätzlich dazu durchgeführte Berechnung der Eindringtiefe war zunächst die Prüfung der Form des Kalium-Diffusionsprofils senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche notwendig. Im Falle eines unsymmetrischen Profils (Abb. 2.5) läge ein konzentrations- und damit auch ortsabhängiger Interdiffusionskoeffizient vor, womit auf die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Anwendung der BOLTZMANN-MATANO-Methode zurückgegriffen werden müsste. Andernfalls konnte es zu einer rechnergestützten Anpassung von Formel 2-10 an das detektierte Kalium-Profil kommen (Kap. 2.3.2). Die Berechnung der Eindringtiefe der Kalium-Ionen erfolgte dann mit Hilfe von Formel 2-22. Die Arrhenius-Auftragung der auf diese Weise ermittelten Diffusionskoeffizienten und die Anpassung einer Ausgleichsgeraden ermöglichten weiterhin die Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ionenaustausches (Kap. 2.3.2).

Der Maximalwert der mechanischen Spannungen unterhalb der ionenausgetauschten Oberfläche und die Tiefe des verspannten Volumenbereiches ließen sich entsprechend der Argumentation in Kapitel 2.3.3 mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops auf Basis eines CARL ZEISS LSM AXIO IMAGER Z1M PASCAL5 bestimmen. Die dafür notwendige Erweiterungen (Abb. 2.11) wurden mit zwei gekreuzten Polarisatoren (CARL ZEISS) und einem Drehkompensator nach EHRINGHAUS (CARL ZEISS) realisiert. Die weiterhin erforderliche Ermittlung der spannungsoptischen Konstanten des Grundglases lief über den ebenfalls in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Kalibrierversuch ab, wofür randpolierte Biegestäbe ($2,7 \cdot 2,7 \cdot 100 \text{ mm}^3$) und Auslenkungen von 0,04, 0,06 und 0,08 mm zum Einsatz kamen. Dieser Messbereich begründete sich auf der einen Seite damit, dass bei geringeren Werten die sich aus dem Einspannen der Glasstäbe ergebende Anfangsbelastung eine nicht mehr zu vernachlässigende Fehlerquelle darstellte. Auf der anderen Seite brachen bei größeren Biegebeanspruchungen alle Proben nach wenigen Sekun-

den. Abschließend waren die auf diese Weise ermittelten spannungsoptischen Konstanten des Grundglases durch einen Korrekturfaktor von 1,9 zu teilen, der sich nach ARONI [217] aus der verwendeten Messapertur ableitet.

Die in Kapitel 2.3.4 erläuterte Prüfung der Mikrohärtigkeit per quasistatischen Verfahren nach VICKERS erfolgte mit der computergestützten Prüfmaschine STRUERS DURAMIN 05656142. Zur Erhöhung der Vergleichbarkeit der Messungen untereinander wurden dabei jeweils zehn Einzelmessungen im Mikrolastbereich mit einer einheitlichen Prüfkraft von 1,96 N durchgeführt, der Median und die Standardabweichung angegeben.

Die grafische Auswertung der auf diese Weise erhaltenen Messwerte erfolgte einheitlich für alle Zielgrößen in Form von Kontur-Plots, die auf der mehrdimensionalen Interpolations- und Glättungs-Technik Thin Plate Splines (TPS) basierten¹⁹. Der den Grad der Glättung repräsentierende Smoothing-Parameter wurde dabei bei allen Plots mit dem Wert 0,5 belegt. Das Maß für die Erweiterung der Messwert-Matrix (Total-Points-Increase-Factor) betrug dagegen stets 100.

Ergebnisse der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab und deren Auswertung

Die durch das Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze erzielten Biegefestigkeiten σ_B sind in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur tabellarisch in Anhang A1 und grafisch in Abbildung 4.14 dargestellt. Der weiterhin zu Vergleichszwecken ermittelte Wert des unbehandelten Grundglases betrug 180 MPa und wies eine Standardabweichung von 49 MPa auf. Somit lagen die mit der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab erreichten Festigkeitssteigerungen im Bereich von Faktor 3 bis 5. Obwohl dabei aufgrund der verhältnismäßig hohen Standardabweichungen (Anhang A1) von einer detaillierteren Auswertung abgesehen werden musste, ließ sich grundsätzlich bei allen Eintauchzeiten eine mit der Temperatur abnehmende Biegefestigkeit beobachten. Darüber hinaus durchliefen die Werte im Temperaturbereich bis ca. 450 °C mit steigender Eintauchzeit zunächst ein Maximum und fielen überdies wieder ab. Wurde der Ionenaustausch dagegen näher am Transformationsbereich des Glases durchgeführt, waren die Biegefestigkeiten der lediglich kurz eingetauchten Proben grundsätzlich am höchsten. Das Maximum der Biegefestigkeit von rund 930 MPa lag im Bereich von 410 °C und 32 Stunden.

Bei der Prüfung der Form aller in diesem Kapitel detektierten Kalium-Diffusionsprofile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche ließen sich in den Grenzen der EDX-Messgenauigkeit (Kap. 2.3.2) keine nennenswerten Abweichungen von derjenigen Profilform detektieren, die sich bei einem konstanten Interdiffusionskoeffizienten ergeben würde (Abb. 4.15). Damit gab es im gesamten Temperatur- und Zeitfenster der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab keine Anzeichen für einen konzentrations- und damit auch ortsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten (Kap. 2.2.3).

¹⁹ Aus Platzgründen sei für die entsprechenden mathematischen Grundlagen an dieser Stelle lediglich auf weiterführende Literatur von RENKA [329] und WAHBA [330] verwiesen.

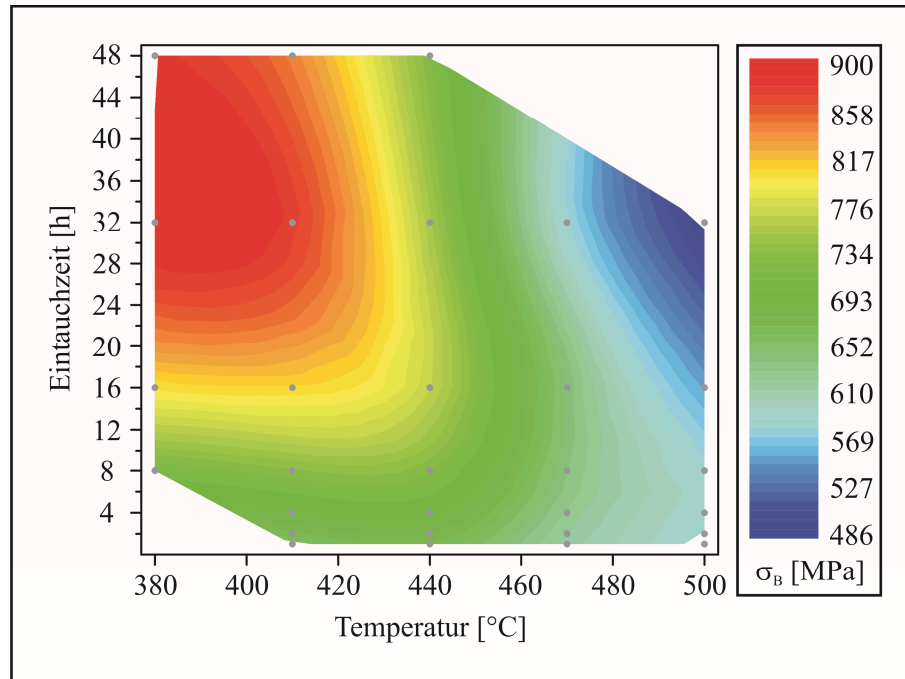


Abbildung 4.14: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab, Zielgröße Biegefestigkeit σ_B : Plot über der Eintauchzeit und Temperatur inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

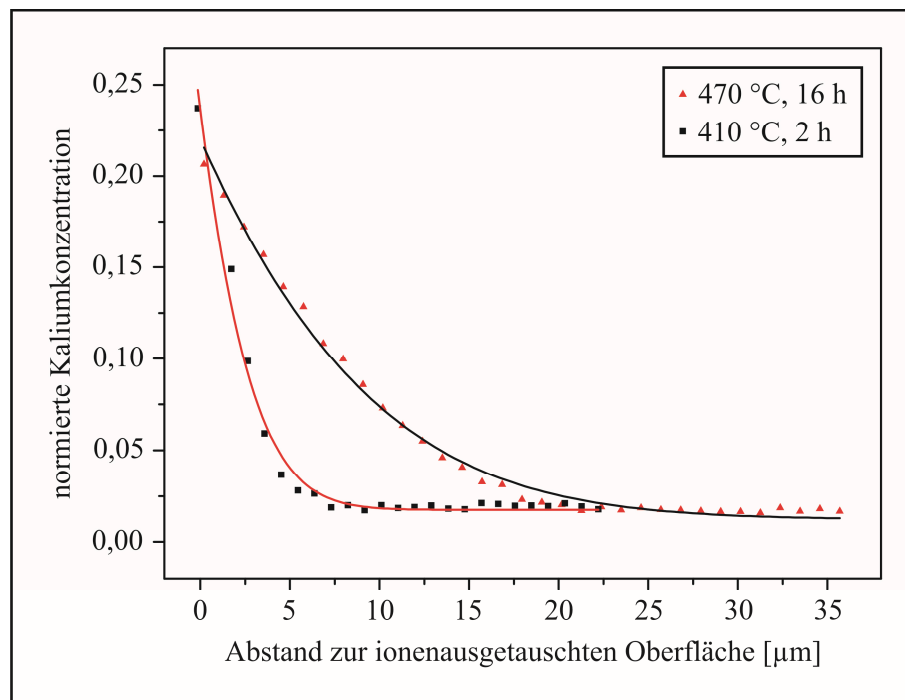


Abbildung 4.15: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab: Kalium-Profile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche inklusive den entsprechenden Ausgleichskurven auf Basis von Formel 2-10.

Die sich auf dieser Grundlage für das jeweilige Temperaturmanagement ergebenden Diffusionskoeffizienten sowie die daraus berechneten Eindringtiefen der Kalium-Ionen werden tabellarisch in Anhang

A1 und grafisch in Abbildung 4.16 wiedergegeben. Die Abhängigkeit von Eintauchzeit und Temperatur war dabei erwartungsgemäß hoch. Aus der zugehörigen Arrhenius-Auftragung (Abb. 4.17) ergab sich eine Aktivierungsenergie von 116 kJ/mol.

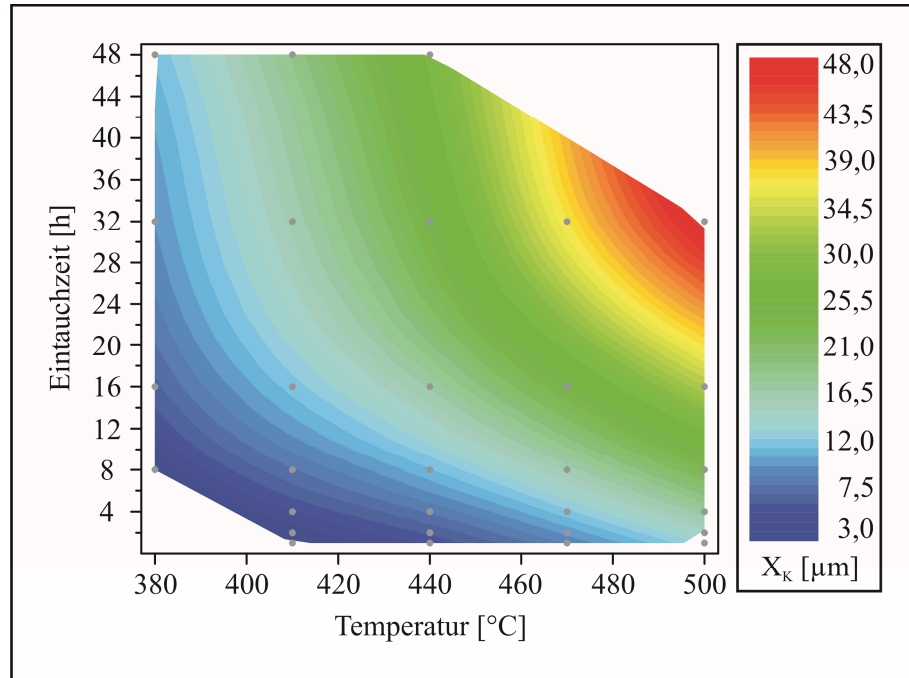


Abbildung 4.16: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab, Zielgröße Eindringtiefe der Kalium-Ionen X_K : Plot über der Eintauchzeit und Temperatur inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

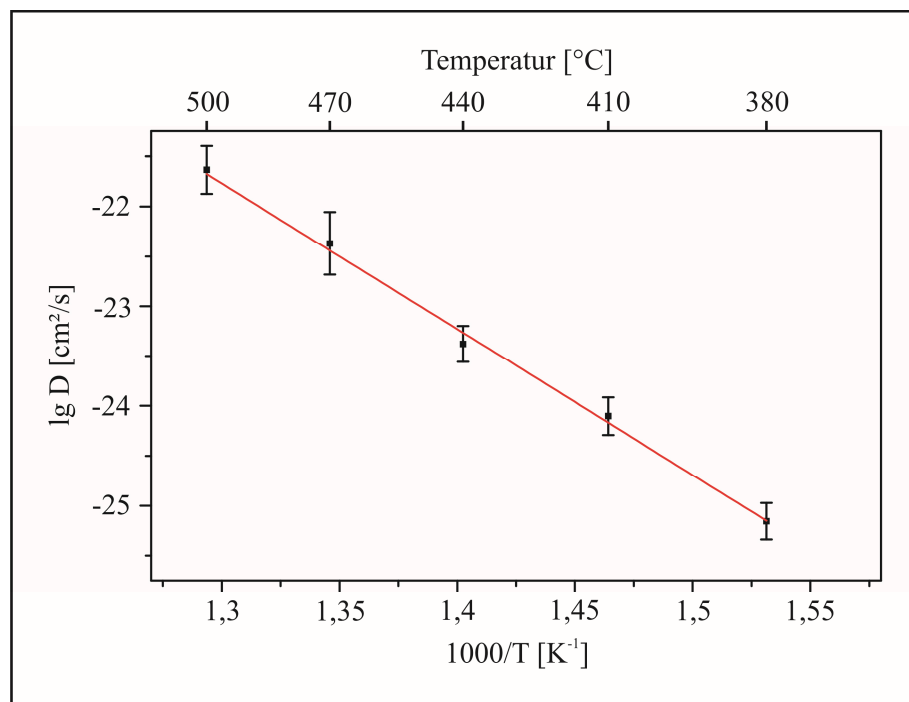


Abbildung 4.17: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab: Arrhenius-Auftragung der ermittelten Diffusionskoeffizienten inklusive Ausgleichsgerade.

Anhang A2 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der spannungsoptischen Konstanten des Grundglases. Der sich daraus ergebende Mittelwert von $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{N}$ diene als Basis für die Berechnungen zu den Maximalwerten der mechanischen Spannungen unterhalb der ionenausgetauschten Oberfläche (Anhang A1, Abb. 4.18). Deren Zeit- und Temperaturabhängigkeit wies mehrere grundlegende Tendenzen auf:

- Wurde die Eintauchzeit konstant gehalten, sanken die mechanischen Spannungen mit steigender Austauschtemperatur.
- Das Maximum der mechanischen Spannungen lag im gesamten Temperaturfeld nicht bei den jeweils kürzesten Eintauchzeiten, sondern stellte sich erst mit steigenden Prozesszeiten ein. Wurden diese weiter erhöht, kam es wieder zu einem Abfall der Spannungen.
- Je höher die Temperatur des Ionenaustausches, desto schneller ließ sich das Spannungsmaximum erreichen.

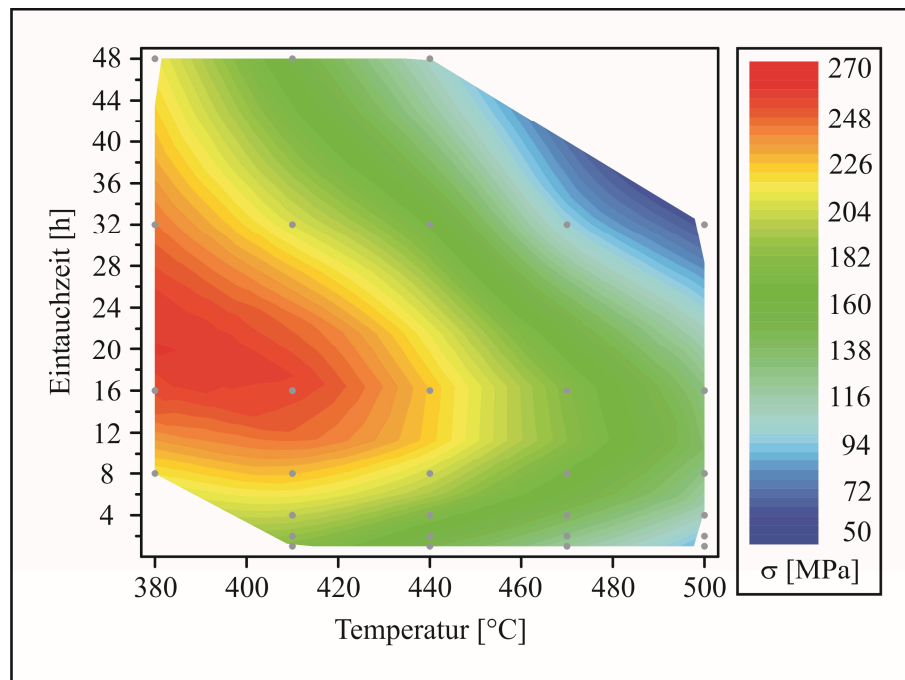


Abbildung 4.18: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab, Zielgröße Maximalwert der mechanischen Spannungen σ : Plot über der Eintauchzeit und Temperatur inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

Die Abhängigkeit der Tiefe des verspannten Volumenbereiches von der Eintauchzeit und Temperatur (Anhang A1, Abb. 4.19) zeigte einen grundsätzlichen Verlauf, der weitestgehend demjenigen der Eindringtiefe der Kalium-Ionen (Abb. 4.16) entsprach. Dabei lag die Breite des verspannten Volumenbereiches stets wenige Mikrometer unter der Tiefe des Ionenaustausches (Abb. 4.20). Zusätzlich befand sich sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei langen Austauschzeiten das Spannungsmaximum deutlich unterhalb der ionenausgetauschten Oberfläche (Abb. 4.21).

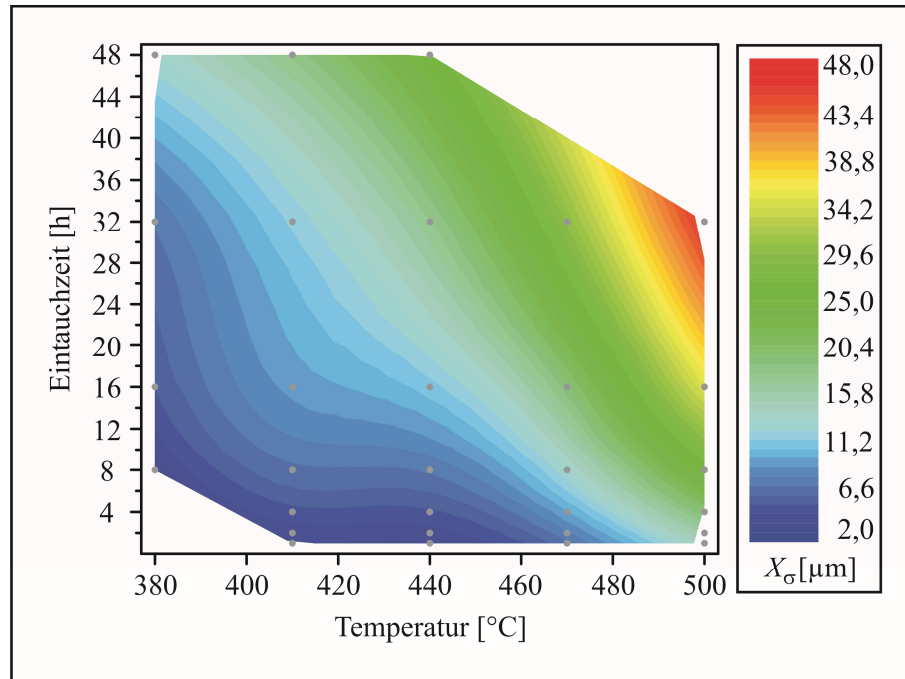


Abbildung 4.19: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab, Zielgröße Eindringtiefe der mechanischen Spannungen X_σ : Plot über der Eintauchzeit und Temperatur inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

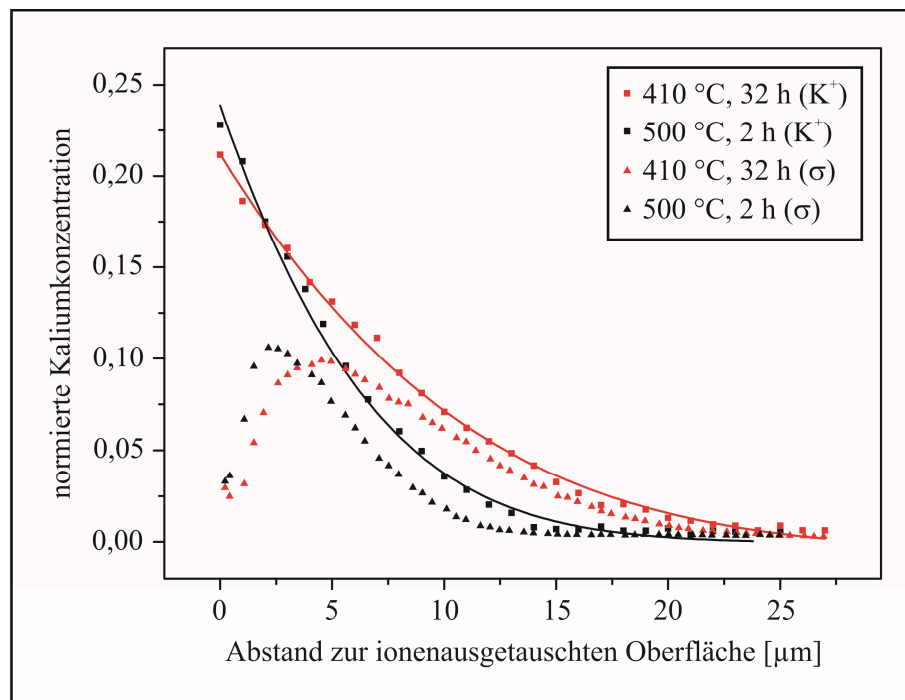


Abbildung 4.20: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab: Vergleich zweier Kalium-Profile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche mit den zugehörigen Profilen der mechanischen Spannungen (die y-Werte der mechanischen Spannungen ergeben sich hierbei aus den Farbprofilen der Messungen im Polarisationsmikroskop [vergleiche Abb. 4.21] und sind entsprechend einheitslos).

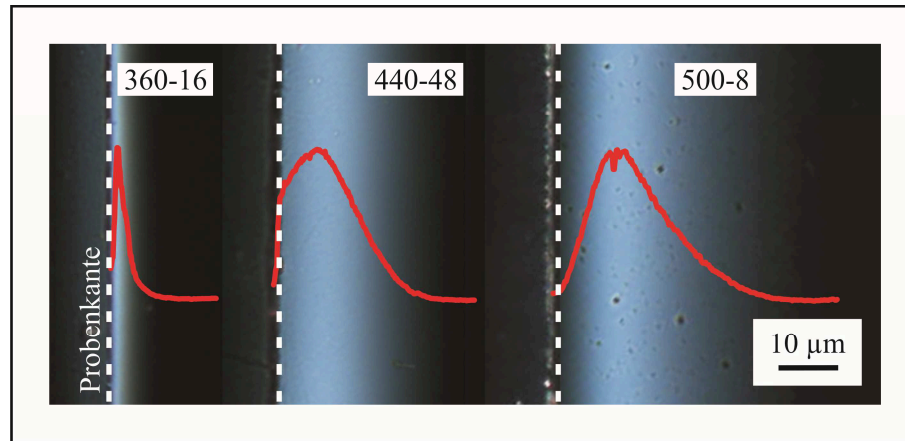


Abbildung 4.21: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab: Polarisationsmikroskopie an drei Probenkanten von Dünnschliffen senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche inklusive der zugehörigen Helligkeitsprofile als Maß für die Doppelbrechung.

Die Härte des unbehandelten Grundglases betrug 602 H_v und wies eine Standardabweichung von 11 H_v auf. Folglich konnte mit den Versuchen zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Anhang A1, Abb. 4.22) eine Steigerung der Mikrohärtigkeit im Bereich von Faktor 1,05 bis 1,18 erzielt werden. Die grundlegende Zeit- und Temperaturabhängigkeit sah dabei einen Anstieg der Werte mit fallender Temperatur und längerer Ionenaustauschdauer vor, womit sich das Maximum entsprechend im Bereich von 380 °C und 48 h ausbildete.

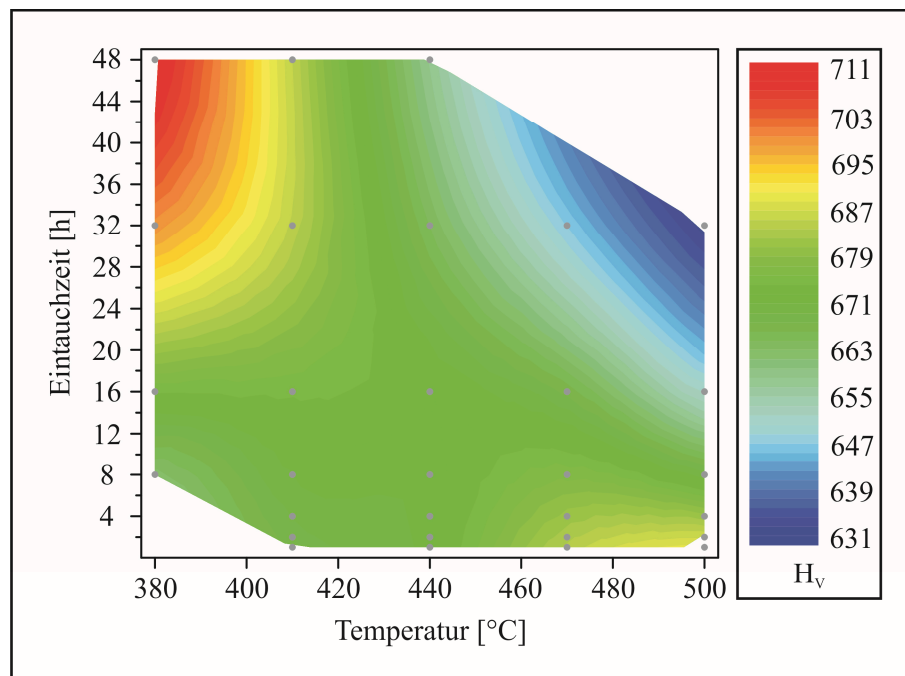


Abbildung 4.22: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab, Zielgröße Mikrohärtigkeit H_v : Plot über der Eintauchzeit und Temperatur inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde der Startpunkt der Prozessoptimierung bezüglich der Faktoren 3 (Temperatur der Wärmebehandlung) und 4 (Dauer der Temperaturbehandlung) auf 435 °C und 25 Stunden festgelegt. Diese Kombination stellte einerseits einen Kompromiss aus möglichst hohen Werten der Zielgrößen Biegefestigkeit (~ 800 MPa)²⁰, Eindringtiefe der Kalium-Ionen (~ 21 μm), Maximalwert der mechanischen Spannungen (~ 205 MPa), Tiefe des verspannten Volumenbereiches (~ 18 μm) und Mikrohärtigkeit (~ 670 Hv) dar. Andererseits blieb der den kontinuierlichen Charakter des zu entwickelnden Prozesses mitbestimmende Zeitaufwand der Temperaturbehandlung in einem vertretbaren Rahmen. Im Hinblick auf die Variationsbereiche beider Faktoren fiel die Entscheidung analog zu Faktor 1 wiederum auf einen symmetrischen Bereich mit den Stufenkombinationen 415 – 435 – 455 °C und 20 – 25 – 30 Stunden.

4.2.4 Der Versuchsplan

Die nun anstehende Auswahl eines für eine spezifische Problemstellung geeigneten Versuchsplans richtete sich grundsätzlich nach den Aspekten Untersuchungsziel, Faktoranzahl, Faktorstufen, Ergebnisgenauigkeit und Größe der Zufallsstreuung [325]. Die diesbezüglich in den vorangegangenen Teilkapiteln dargestellten Ausführungen liefen hierbei auf die sog. klassischen Methoden der Versuchsplanung hinaus, denn im Rahmen des ersten Screenings sollten vor allem quantitative Abhängigkeiten zwischen Zielgrößen und Prozessparametern ermittelt und daraus Verbesserungsmaßnahmen abgeleitet werden [325]. Entsprechend Kapitel 4.2.2 lag dabei jedoch nicht die übliche Kombination aus unabhängig voneinander variierbaren Faktoren vor. Vielmehr gab es mit der Salzzusammensetzung auch einen Faktor, der seinerseits wiederum aus einer Mischung dreier Komponenten bestand. Aus diesem Grund fiel die Wahl auf einen Simplex-Zentroid-Plan, mit dem in jeder Faktorstufenkombination der unabhängigen Faktoren ein Mischungsplan für die Komponenten der Salzmischung durchgeführt werden konnte (Abb. 4.23) [325].

Um sich bei dessen experimenteller Umsetzung gegen unbeabsichtigte Veränderungen bezüglich der in Kapitel 4.2.2 definierten Faktoren mit Relevanz aus Kategorie 1 und 2 (Tab. 4-4) abzusichern, musste die Durchführungsreihenfolge der Einzelversuche zusätzlich randomisiert werden [325]. Dies führte zu dem folgenden Versuchsplan für das erste Screening (Anhang A3).

4.2.5 Experimentelles Vorgehen

Die Reinigung, Beschichtung und Temperaturbehandlung aller im Rahmen des ersten Screenings hergestellten Proben verlief analog der in Kapitel 4.1.1 dargestellten Vorgehensweise. Da hierbei die Fragestellung im Mittelpunkt stand, inwiefern sich das in Kapitel 3.4 dargestellte Prozesskonzept tatsächlich für die angestrebte verfahrenstechnische Entwicklung eignet, sollten grundsätzlich wiederum alle für signifikant erachteten Untersuchungsmethoden zum Einsatz kommen (Kap. 2.3). Nur so konnte eine vernünftige Entscheidungsgrundlage geschaffen werden, ob die Richtung der Prozessentwicklung zu

²⁰ Die hier angegebenen Werte der verschiedenen Zielgrößen sind Schätzwerte, die auf den jeweiligen Plots basieren. Es wurden keine zusätzlichen Kontrollmessungen bei 435 °C und 25 h durchgeführt.

korrigieren war oder weitere Detailstudien definiert werden konnten [248]. Da sich jedoch im Rahmen der Vorversuche zur Variationsbreite der Faktoren 3 und 4 (Kap. 4.2.3) für die Zielgröße Mikrohärte keine Änderungen ergaben, die über das Maß der Standardabweichung hinausgingen, konnte in den ersten Optimierungsschritten auf die aufwendige Messung dieser Zielgröße verzichtet werden. Für die Bestimmung des Bedeckungsgrades der Glasoberfläche mit Salz nach der Temperaturbehandlung kam eine Spiegelreflexkamera mit Dunkelfeld-Aufbau und eine entsprechende Bildauswertung (CARL ZEISS AXIOVS40 V 4.8.2.0) zum Einsatz. Die Charakterisierungen der übrigen Zielgrößen liefen analog derjenigen der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Kap. 4.2.3) ab. Die Versuchsplan-auswertung erfolgte mit der Software MINITAB 15®.

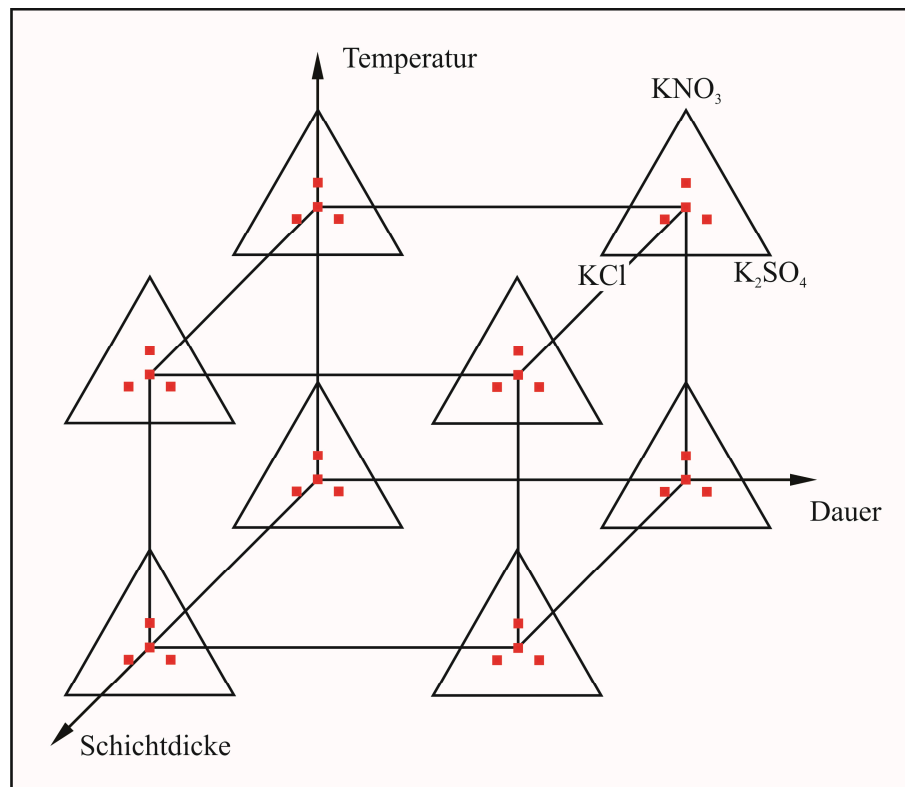


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung des Simplex-Zentroid-Plans zum ersten Screening.

4.2.6 Ergebnisse und Auswertung

Das grundsätzliche Ziel der im Rahmen des ersten Screenings angewandten statistischen Versuchsplanung und -auswertung war die Formulierung eines mathematischen Modells, das den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Faktoren und Zielgrößen quantitativ beschreiben kann [325, 326]. Dessen fundamentale Form wird dabei durch die Anzahl der Faktoren und die Art des Versuchsplans (Kap. 4.2.4) vorgegeben, womit sich für den oben formulierten zweistufigen Simplex-Zentroid-Plan mit insgesamt sechs Faktoren

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{56}x_5x_6 \quad (4-1)$$

y - angepasster Wert
 b_0 - Konstante
 b_1 - Koeffizient des Faktors 1
 x_1 - Faktor 1 (KNO₃-Anteil der Salzzusammensetzung)
 \dots
 b_6 - Koeffizient des Faktors 6
 x_6 - Faktor 6 (Dauer der Wärmebehandlung)
 b_{12} - Koeffizient der Wechselwirkung zwischen den Faktoren 1 und 2
 x_1x_2 - Wechselwirkung zwischen den Faktoren 1 und 2
 b_{56} - Koeffizient der Wechselwirkung zwischen den Faktoren 5 und 6
 x_5x_6 - Wechselwirkung zwischen den Faktoren 5 und 6

ergab [325, 331, 332]. Auf dieser Grundlage konnte dann mit Hilfe des mathematischen Werkzeuges der Regressionsanalyse so lange eine Anpassung an die konkreten Messwerte der jeweiligen Zielgröße erfolgen, bis die als Residuen bezeichneten Differenzen zwischen Modell und Messdaten minimal waren [325, 331]. Im vorliegenden Fall fand dies über die Methode der kleinsten Quadrate (lineare Regression) statt [333, 334]. Anschließend musste der Grad der Anpassung im Rahmen der Residuen-Analyse geprüft, die Signifikanz der verschiedenen Faktoren ermittelt und das Modell schließlich grafisch dargestellt werden [326]. Erst auf dieser sorgfältigen Auswertung ließen sich letztendlich natur- und ingenieurwissenschaftliche Schlussfolgerungen ziehen.

Zielgröße 1 – Der Bedeckungsgrad B

Die im Rahmen des ersten Screenings ermittelten Bedeckungsgrade sind tabellarisch in Anhang A4 dargestellt. Das auf diese Werte angepasste mathematische Modell wird über die folgenden Koeffizienten beschrieben (Tab. 4-7).

Tabelle 4-7: Erstes Screening, Zielgröße Bedeckungsgrad: Koeffizienten des mathematischen Modells

Faktor		Koeffizient
Salzzusammensetzung	KNO ₃ -Anteil	22,2
	KCl-Anteil	83,4
	K ₂ SO ₄ -Anteil	111,7
Schichtdicke		8,1
Temperatur		-4,9
Dauer		-1,7

Die Residuen-Analyse sah zunächst die Ermittlung des Bestimmtheitsmaßes R² vor, das die Streuung der Messwerte beschreibt [325, 335]. Jenes war hier 0,62, womit lediglich 62 % der gesamten Summe der quadrierten Abweichungen durch die Regression erklärt werden konnten [325]. Dieser vergleichsweise niedrige Wert verschlechterte sich bei der Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen

den Faktoren weiter, womit sich die spätere Auswertung des Modells auf die reinen Faktoren beschränken musste.

Die sich an die Ermittlung von R^2 anschließende grafische Beurteilung der Residuen erfolgte üblicherweise in drei Schritten. Da dabei alle nachfolgenden Auswertungen eine Konsistenz der Residuen mit der Normalverteilung voraussetzten, mussten diese zuerst in das Wahrscheinlichkeitsnetz für normalverteilte Merkmalswerte eingetragen werden (Abb. 24)²¹. Liegen die Werte – wie im vorliegenden Fall – näherungsweise auf einer Geraden, stammen sie aus einer normalverteilten Grundgesamtheit und eignen sich damit für weitere statistische Überprüfungen [325].

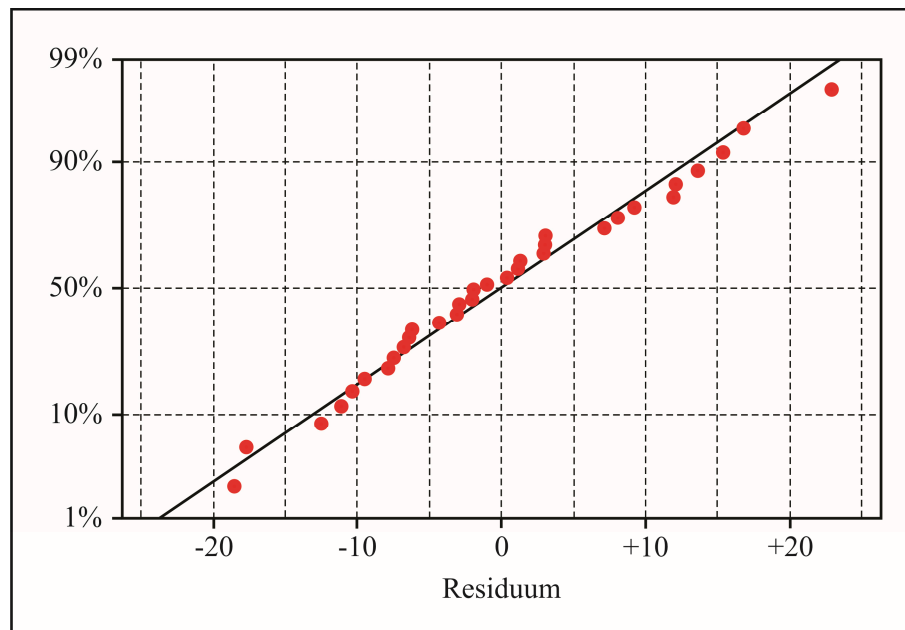


Abbildung 4.24: Erstes Screening, Zielgröße Bedeckungsgrad: Eintragung der Residuen in das Wahrscheinlichkeitsnetz für normalverteilte Werte.

Die zweite grafische Beurteilung der Residuen verfolgte die Fragestellung, ob sich bei der experimentellen Umsetzung des Versuchsplans unbeabsichtigte Veränderungen bezüglich der in Kapitel 4.2.2 definierten Faktoren mit Relevanzen aus Kategorie 1 und 2 (Tab. 4-4) ergaben. Dieses als Trend bezeichnete Phänomen würde die Messwerte und damit auch das darauf angepasste mathematische Modell verfälschen. Aufgrund der Randomisierung des Versuchsplans (Kap. 4.2.4) konnte die entsprechende Beurteilung über die Auftragung der Residuen gegen die Durchführungsreihenfolge ablaufen (Abb. 4.25). Die zufällige Streuung der Residuen um den Wert Null war im vorliegenden Fall die Bestätigung dafür, dass kein Trend existierte.

²¹ Zusätzlich können hierzu spezielle statistische Anpassungstests wie z. B. diejenigen nach KOLMOGOROFF-SMIRNOFF oder ANDERSON-DARLING zum Einsatz kommen (Kap. 2.3.1)

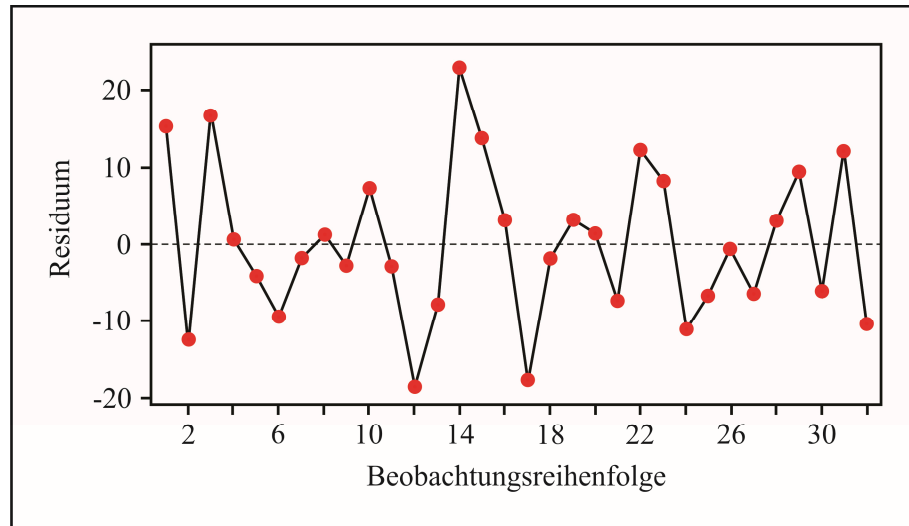


Abbildung 4.25: Erstes Screening, Zielgröße Bedeckungsgrad: Auftragung der Residuen gegen die Beobachtungsreihenfolge.

Um weiterhin grundlegende Anzeichen für eine nicht konstante Varianz, fehlende Terme, Ausreißer oder einflussreiche Punkte erkennen zu können, musste abschließend überprüft werden, ob die Standardabweichung von der Größe des Messwertes abhing [325, 336]. Dies ließ sich mit Hilfe der Auftragung der Residuen gegen die mit dem Modell angepassten Werte bewerkstelligen (Abb. 4.26). Besteht hierbei keine Abhängigkeit, ergibt sich – wie im vorliegenden Fall – eine Punktwolke [325].

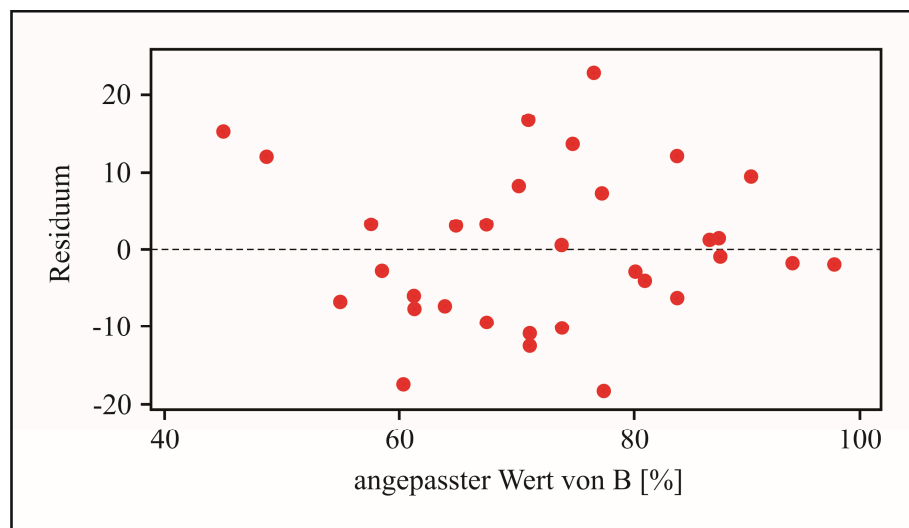


Abbildung 4.26: Erstes Screening, Zielgröße Bedeckungsgrad: Auftragung der Residuen gegen die mit dem Modell angepassten Werte (hier als „0“ dargestellt).

An die damit prinzipiell positiv verlaufene Residuen-Analyse konnte sich nun mit der Überprüfung der Signifikanz der verschiedenen Effekte der erste Schritt zur Auswertung des angepassten Modells anschließen. Dabei war mit Hilfe des sog. F-Tests die Varianz der einzelnen Effekte mit einem Signifi-

kanzniveau α zu vergleichen, das mit dem üblichen Wert von 0,05 einen entsprechenden Konfidenzintervall von 95 % repräsentiert [326]. Nur wenn das Ergebnis F_{exp} unter α liegt, ist der Effekt signifikant und folglich für die Ableitung von Schlussfolgerungen tauglich [326]. Für die Zielgröße Bedeckungsgrad lagen die Ergebnisse des F-Tests für die Effekte der Faktoren Schichtdicke ($F_{\text{exp}} = 0,001$) und Temperatur ($F_{\text{exp}} = 0,018$) im signifikanten Bereich, derjenige der Dauer der Wärmebehandlung ($F_{\text{exp}} = 0,367$) dagegen nicht. Für die Effekte der einzelnen Komponenten des Faktors der Salzzusammensetzung ließen sich dagegen keine Signifikanztests durchführen, denn diese bilden eine ternäre Mischung und sind entsprechend nicht unabhängig voneinander variierbar.

Die grafische Darstellung des Modells, die die Veranschaulichung der relativen Bedeutung der signifikanten Effekte zum Ziel hatte, erfolgte üblicherweise auf zwei Wegen [325]. Zum einen stellt das Haupteffektdiagramm für alle unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren die in den einzelnen Faktorstufen berechneten Mittelwerte der Zielgröße dar (Abb. 4.27). Die Größe der Koeffizienten spiegelt sich dabei im Anstieg der Ausgleichsgerade zwischen den Punkten wider. Im vorliegenden Fall wurde somit deutlich, dass die Reduzierung der Schichtdicke mit einem Koeffizienten von 8,1 einen negativeren Einfluss auf den Bedeckungsgrad hatte als die Temperaturerhöhung (Koeffizient -4,9).

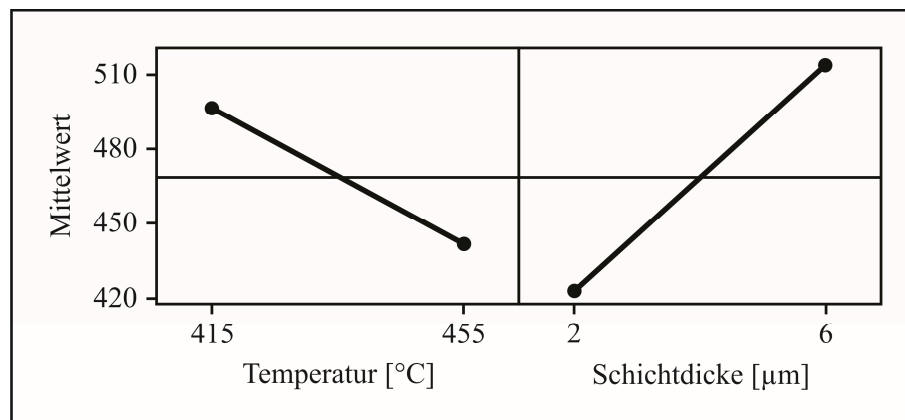


Abbildung 4.27: Erstes Screening, Zielgröße Bedeckungsgrad: Haupteffektdiagramm der signifikanten und unabhängig voneinander variierbaren Faktoren.

Zum anderen kam das Konturdiagramm zum Einsatz, das die Darstellung der Effekte der verschiedenen Komponenten des Faktors der Salzzusammensetzung als ternäre Wirkungsfläche beinhaltet (Abb. 4.28). Dabei werden Bereiche mit dem gleichen Wert der Zielgröße über Höhenlinien miteinander verbunden. Die einzelnen Diagramme sind jedoch lediglich für die jeweiligen Faktorstufenkombinationen der unabhängig voneinander variierbaren Faktoren gültig, womit sich in jedem Punkt des – dem Simplex-Zentroid-Versuchsplans zugrundeliegenden – faktoriellen Plans ein eigenes Konturdiagramm ergibt [325, 326]. Im Rahmen des ersten Screenings und der Zielgröße Bedeckungsgrad war dies jedoch nicht der Fall. Hier zeigten alle Konturdiagramme in den verschiedenen Faktorstufenkombinationen der unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren den gleichen systematischen Verlauf. Der Bedeckungsgrad war mit der kaliumnitratreichen Salzzusammensetzung (eS-2) in allen Fällen am niedrigsten. Erhöhte sich der Anteil von Kaliumchlorid (eS-3) und Kaliumsulfat (eS-4), nahm er zu, wobei der Verlauf

der Höhenlinien stets ein Maximum im Bereich der kaliumsulfatreichen Salzzusammensetzung (eS-4) vermuten ließ.

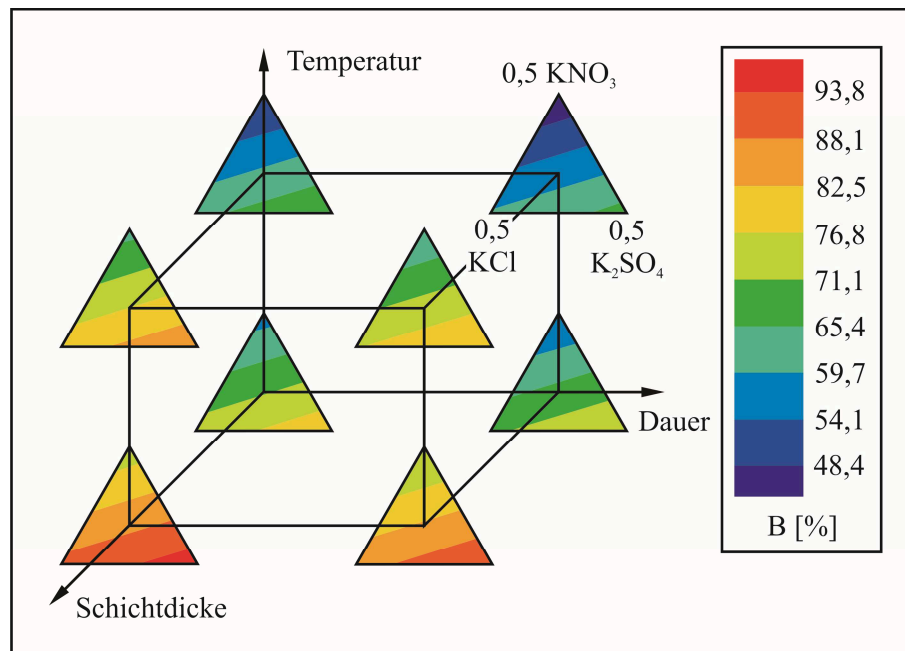


Abbildung 4.28: Erstes Screening, Zielgröße Bedeckungsgrad: Konturdiagramm (Die Einflüsse der unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren [Schichtdicke sowie Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung] sind über die Unterschiede entlang der Würfelkanten erkennbar – der Einfluss der Salzmischung dagegen in den jeweiligen ternären Diagrammen).

Zielgröße 2 – Die Biegefestigkeit σ

Tabelle 4-8 beinhaltet die Koeffizienten des mathematischen Modells, das an die Messwerte der Biegefestigkeit (Anhang A4) angenäherte wurde. Dabei war das Bestimmtheitsmaß R^2 mit einem Wert von 0,72 vergleichsweise niedrig, wobei sich dieser Wert bei der Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Faktoren auch hier weiter verschlechterte. Aus diesem Grund erfolgte die spätere Auswertung des Modells wiederum mit der Beschränkung auf die reinen Faktoren. Die die Residuen-Analyse abschließende und grundsätzlich positiv verlaufene grafische Beurteilung der Verteilung im Wahrscheinlichkeitsnetz, eines möglichen Trends in der Durchführungsreihenfolge der Versuche und der Werteabhängigkeit der Standardabweichung ist in Anhang A5 dargestellt.

Die Ergebnisse der Signifikanz-Überprüfung für die Effekte der unabhängig voneinander variierbaren Faktoren mit Hilfe des F-Tests waren für die Schichtdicke ($F_{\text{exp}} = 0,001$) und die Temperatur ($F_{\text{exp}} = 0,001$) positiv, für die Dauer der Wärmebehandlung ($F_{\text{exp}} = 0,818$) dagegen negativ. Die sich anschließende grafische Darstellung des Modells über das Haupteffektdiagramm zeigt eine relative Bedeutung dieser signifikanten Effekte, die auf der einen Seite grundsätzlich analog zu derjenigen der Zielgröße Bedeckungsgrad verlief (Abb. 4.28). Auch hier hat die Temperaturerhöhung einen negativen Einfluss, die Steigerung der Schichtdicke der aufgetragenen Salzschrift dagegen einen positiven. Auf der anderen

Seite bestand ein Unterschied in der Ausprägung der Effekte, denn der Einfluss der Temperatur (Koeffizient -45,6) war bei diesem Modell deutlich größer als derjenige der Schichtdicke (Koeffizient 25,5).

Tabelle 4-8: Erstes Screening, Zielgröße Biegefestigkeit: Koeffizienten des mathematischen Modells

Faktor		Koeffizient
Salzzusammensetzung	KNO ₃ -Anteil	389,1
	KCl-Anteil	525,6
	K ₂ SO ₄ -Anteil	491,6
Schichtdicke		25,5
Temperatur		-45,6
Dauer		1,5

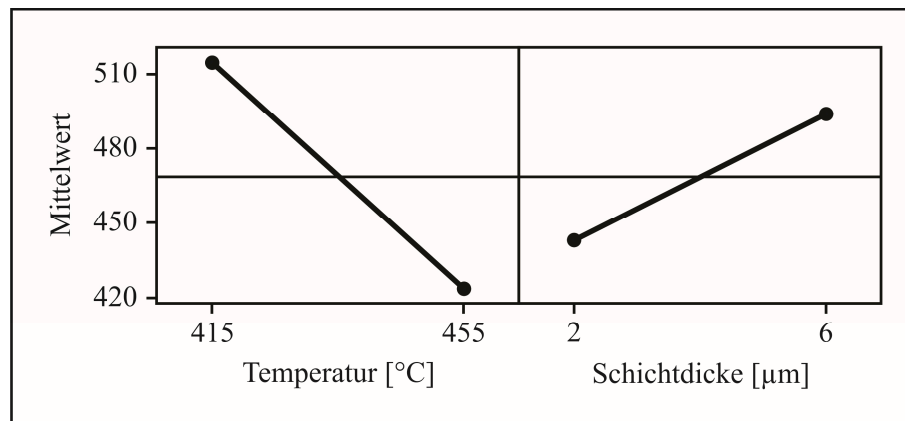


Abbildung 4.29: Erstes Screening, Zielgröße Biegefestigkeit: Haupteffektdiagramm der signifikanten und unabhängig voneinander variierbaren Faktoren.

Auch die Darstellung der Effekte der verschiedenen Komponenten des Faktors der Salzzusammensetzung in den Konturdiagrammen (Abb. 4.30) wiesen zwei grundlegende Analogien zu derjenigen der Zielgröße Bedeckungsgrad auf. Zum einen zeigten alle Konturdiagramme in den verschiedenen Faktorstufenkombinationen der unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren wieder den gleichen systematischen Verlauf. Zum anderen war die Biegefestigkeit mit der kaliumnitratreichen Salzzusammensetzung (eS-2) in allen Fällen am niedrigsten. Erhöhte sich der Anteil von Kaliumchlorid (eS-3) und Kaliumsulfat (eS-4), nahm auch sie grundsätzlich zu. Ein Unterschied bestand dagegen im Verlauf der Höhenlinien. Dieser ließ hier stets ein Maximum im Bereich der kaliumchloridreichen Salzzusammensetzung (eS-3) vermuten.

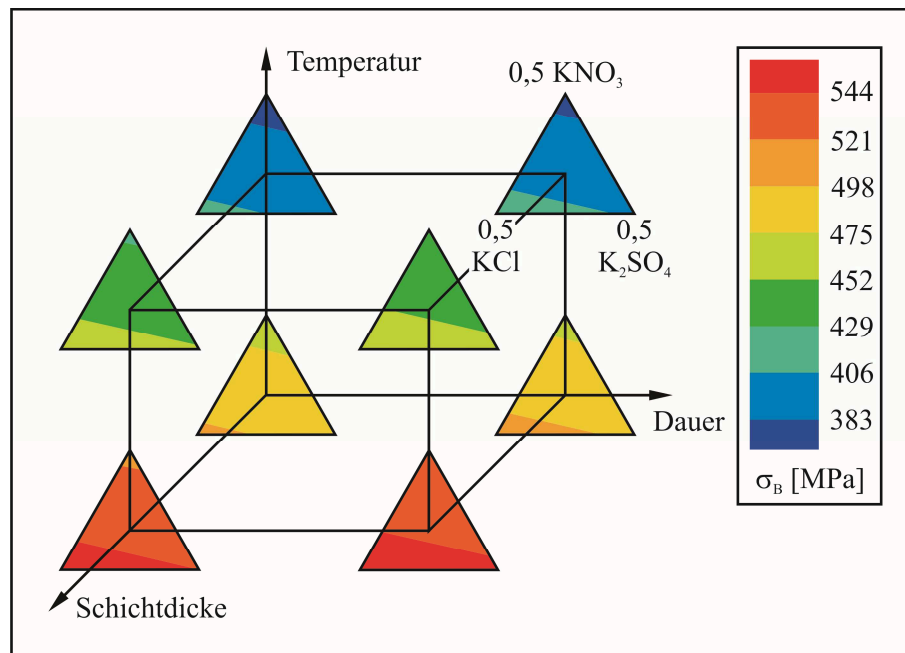


Abbildung 4.30: Erstes Screening, Zielgröße Biegefestigkeit: Konturdiagramm (Die Einflüsse der unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren (Schichtdicke sowie Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung) sind über die Unterschiede entlang der Würfelkanten erkennbar – der Einfluss der Salzmischung dagegen in den jeweiligen ternären Diagrammen).

Zielgröße 3 – Die Eindringtiefe der Kalium-Ionen X_K

Auch im Rahmen des ersten Screenings wurden zunächst alle detektierten Kalium-Diffusionsprofile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche auf ihre Form hin überprüft. Analog der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab ergaben sich dabei in den Grenzen der EDX-Messgenauigkeit (Kap. 2.3.2) keine nennenswerten Abweichung von derjenigen Profilform, die bei einem konstanten Interdiffusionskoeffizienten auftreten würde (Abb. 4.31). Damit lagen auch hier im gesamten Temperatur- und Zeitfenster der Versuche keine Anzeichen für einen konzentrations- und damit ortsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten vor.

Wie in Kapitel 2.1 und 2.2 erläutert, verfügen die Kalium- und Natrium-Ionen auf der Glasoberfläche über nahezu uneingeschränkte Möglichkeiten zu Platzwechselforgängen – die Bewegungsfreiheit im Glas ist dagegen stark eingeschränkt. Folglich stellt der Kalium-Natrium-Ionenaustausch im Glas den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des chemischen Vorspannens dar und die vom Diffusionskoeffizienten im Glas abhängige Eindringtiefe der Kalium-Ionen richtet sich lediglich nach der Temperatur und Dauer des Prozesses.

Zur Überprüfung dieser These wurden im Rahmen des ersten Screenings Linescans an ausgewählten Proben durchgeführt und die Eindringtiefen mit denjenigen verglichen, die bei gleichem Temperaturmanagement mit den Versuchen zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Abb. 4.16) erzielt werden konnten (Tab. 4-9). Unter Berücksichtigung der Grenzen der EDX-Messgenauigkeit (Kap. 2.3.2) zeigten dabei die verschiedenen Proben des ersten Screenings bei gleicher Temperatur und

Dauer des Ionenaustausches keinerlei signifikante Abweichungen untereinander (Abb. 4.32). Gegenüber den Referenzwerten vom Stand der Technik ergab sich ein geringfügiger systematischer Abfall der Eindringtiefen, der jedoch maximal $2,5\ \mu\text{m}$ betrug und damit mit Blick auf die zur Verfügung stehende Messgenauigkeit vernachlässigbar war. Dies wurde weiterhin durch die Arrhenius-Auftragung der zugehörigen Diffusionskoeffizienten (Abb. 4.33) und die daran angepasste Ausgleichsgerade bestätigt, die in den Grenzen der Standardabweichung eine Übereinstimmung beider Versuchsreihen widerspiegeln. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie wies für die Versuche im Rahmen des ersten Screenings einen Wert von $122\ \text{kJ/mol}$ auf.

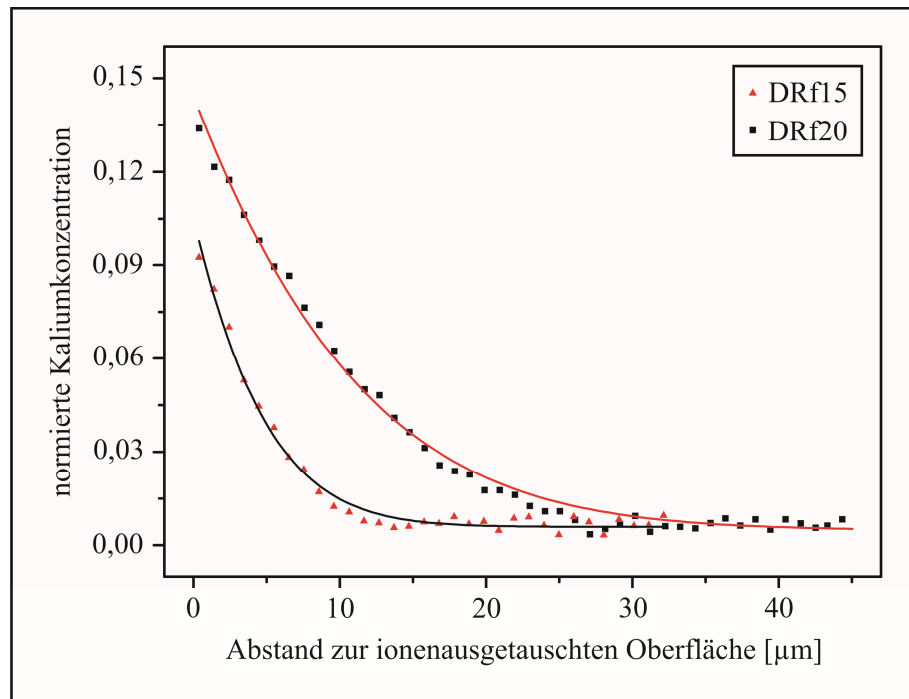


Abbildung 4.31: Erstes Screening: Kalium-Profile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche inkl. den entsprechenden Ausgleichskurven nach Formel 2-10 (vergleiche Anhang A3).

Tabelle 4-9: Erstes Screening, Zielgröße Eindringtiefe der Kalium-Ionen X_K : Vergleich verschiedener Versuche mit gleichem Temperaturmanagement untereinander und zu den entsprechenden Werten der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik (rot, aus Plot bestimmt (Abb. 4.16))

Temperatur [°C]	Dauer Wärmebehandlung [h]		
	20	25	30
415	13 μm 11,3 μm (DRf18) 12,0 μm (DRf26)	-	16 μm 14,6 μm (DRf08) 15,1 μm (DRf07)
435	-	19 μm 18,8 μm (Start)	-
455	22 μm 19,6 μm (DRf03) 20,8 μm (DRf20)	-	29 μm 27,1 μm (DRf27) 28,4 μm (DRf14)

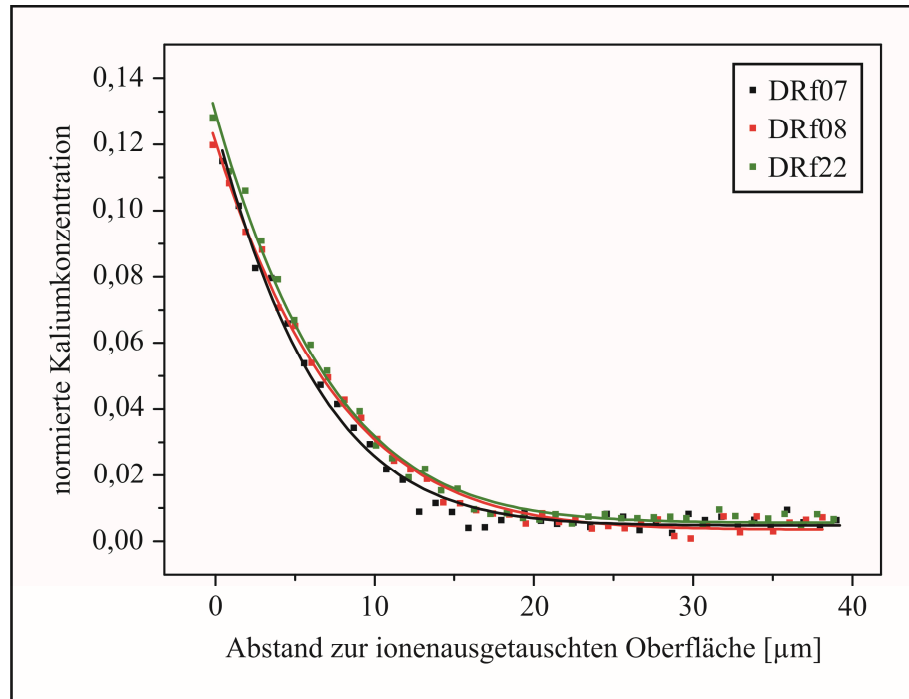


Abbildung 4.32: Erstes Screening: Vergleich verschiedener Kalium-Profile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche bei gleichem Temperaturmanagement inkl. den entsprechenden Ausgleichskurven auf Basis von Formel 2-10 (vergleiche Anhang A3).

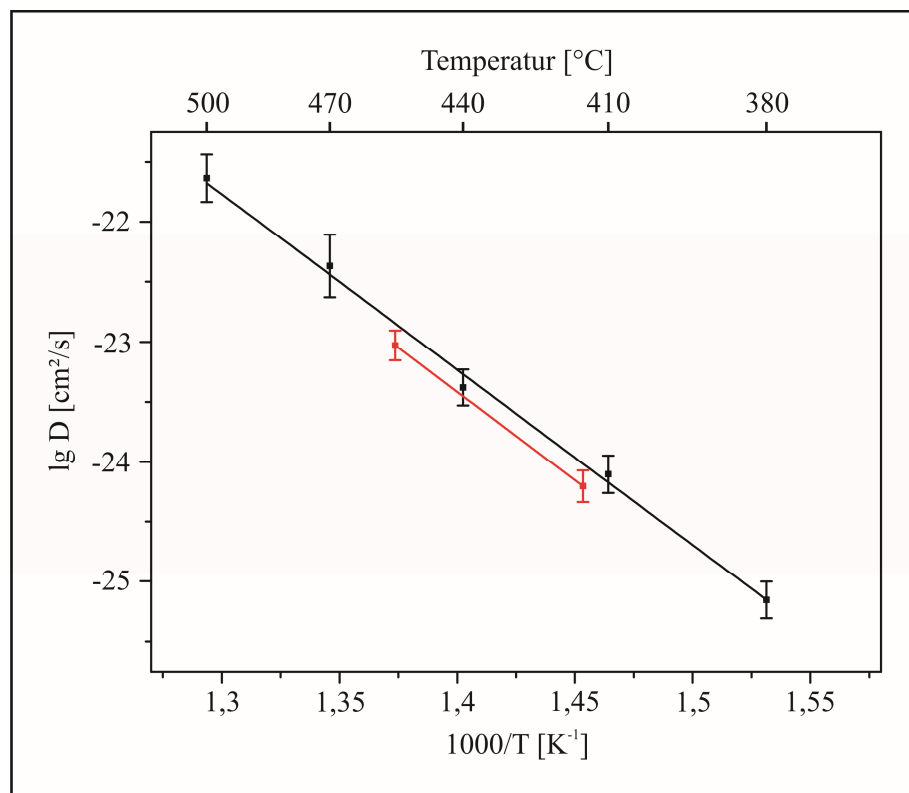


Abbildung 4.33: Erstes Screening: Arrhenius-Auftragung der ermittelten Diffusionskoeffizienten inkl. Ausgleichsgerade (rot) im Vergleich zu den entsprechenden Ergebnissen der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik (schwarz).

Zielgröße 4 – Der Maximalwert der mechanischen Spannungen σ

Die Koeffizienten des mathematischen Modells, das an die gemessenen Maximalwerte der mechanischen Spannungen unter der ionenausgetauschten Oberfläche (Anhang A4) angepasst wurde, zeigt Tabelle 4-10. Analog zu den Zielgrößen 1 und 2 wies das Bestimmtheitsmaß R^2 einen relativ niedrigen Wert von 0,73 auf, womit auch hier von einer detaillierten Analyse des Modells mit beispielsweise der Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Faktoren abzusehen war. Die grafische Beurteilung der Verteilung im Wahrscheinlichkeitsnetz, eines möglichen Trends in der Durchführungsreihenfolge der Versuche und der Werteabhängigkeit der Standardabweichung (Anhang A6) offenbarte dagegen keinerlei Auffälligkeiten. Die Residuen-Analyse verlief somit grundsätzlich positiv.

Tabelle 4-10: Erstes Screening, Zielgröße Maximalwert mechanische Spannungen: Koeffizienten des mathematischen Modells

Faktor		Koeffizient
Salzzusammensetzung	KNO ₃ -Anteil	60,4
	KCl-Anteil	165,6
	K ₂ SO ₄ -Anteil	110,2
Schichtdicke		28,0
Temperatur		-11,2
Dauer		2,2

Die F-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der Effekte der verschiedenen unabhängig voneinander variierbaren Faktoren und die grafische Darstellung des Modells über das Haupteffektdiagramm führten zu Ergebnissen, die grundsätzlich mit denjenigen der Zielgrößen 1 und 2 korrespondierten. Die Faktoren Schichtdicke ($F_{\text{exp}} = 0,001$) und Temperatur ($F_{\text{exp}} = 0,009$) waren mit signifikanten Effekten behaftet – die Dauer der Wärmebehandlung ($F_{\text{exp}} = 0,590$) dagegen nicht. Die Erhöhung der Temperatur hatte einen negativen Einfluss auf die Maximalwerte der mechanischen Spannungen, die der Schichtdicke wiederum einen positiven (Abb. 4.34). Dabei folgte die Ausprägung der beiden signifikanten Effekte dem Modell des Bedeckungsgrades, denn auch hier war der Einfluss der Schichtdicke der aufgetragenen Salzschrift (Koeffizient 28,0) deutlich größer als derjenige der Temperatur (Koeffizient -11,2).

Die Darstellung der Effekte der verschiedenen Komponenten des Faktors der Salzzusammensetzung in den Konturdiagrammen (Abb. 4.35) verstärkte die Analogie zur Zielgröße Bedeckungsgrad zusätzlich. Dies lässt sich zum einen damit begründen, dass alle Konturdiagramme in den verschiedenen Faktorstufenkombinationen der unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren den gleichen systematischen Verlauf zeigten und die kaliumnitratreichen Salzzusammensetzungen (eS-2) jeweils zu den niedrigsten Maximalwerten der mechanischen Spannungen führten. Zum anderen ließ der Verlauf der Höhenlinien stets ein Maximum im Bereich der kaliumchloridreichen Salzzusammensetzungen (eS-3) vermuten.

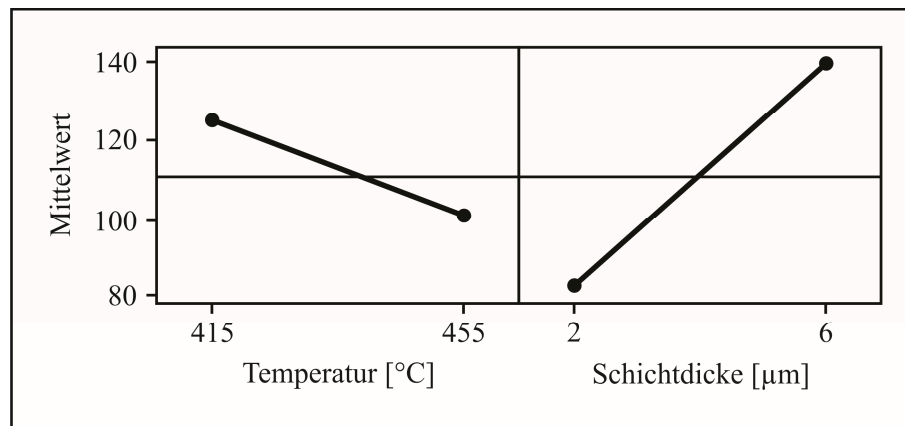


Abbildung 4.34: Erstes Screening, Zielgröße Maximalwert der mechanischen Spannungen: Haupteffektdiagramm der signifikanten und unabhängig voneinander variierbaren Faktoren.

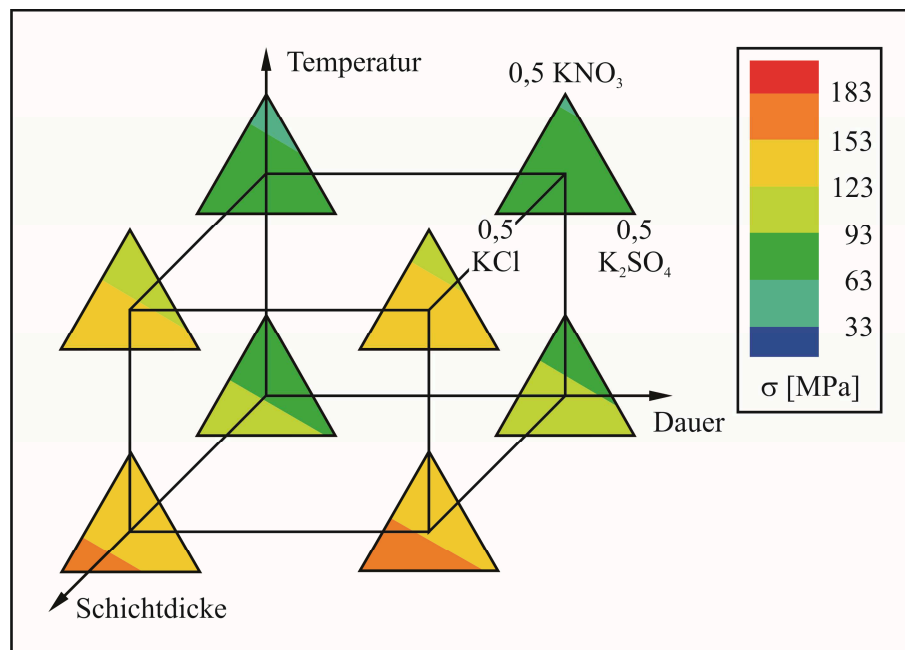


Abbildung 4.35: Erstes Screening, Zielgröße Maximalwert der mechanischen Spannungen: Konturdiagramm (die Einflüsse der unabhängig voneinander veränderbaren Faktoren [Schichtdicke sowie Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung] sind über die Unterschiede entlang der Würfelkanten erkennbar – der Einfluss der Salzmischung dagegen in den jeweiligen ternären Diagrammen).

Zielgröße 5 – Die Tiefe des verspannten Volumenbereiches X_v

In Kongruenz zu den Ergebnissen der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Kap 4.2.3) lagen die Eindringtiefen der mechanischen Spannungen auch im Rahmen des ersten Screenings stets leicht unterhalb derjenigen der Kalium-Ionen (Tab. 4-11, Abb. 4.36). Die Abweichungen schwankten hierbei ohne erkennbaren Trend zwischen 0 und 5 μm.

Tabelle 4-11: Erstes Screening: Vergleich Eindringtiefe der Kalium-Ionen X_K mit derjenigen der mechanischen Spannungen X_σ

Versuch	X_K [μm]	X_σ [μm]
Start	18,8	14,5
DRf03	19,6	16,6
DRf07	15,1	10,2
DRf08	14,6	14,7
DRf14	28,4	23,1
DRf18	11,3	6,7
DRf20	20,8	19,0
DRf26	12,0	9,0
DRf27	27,1	24,2

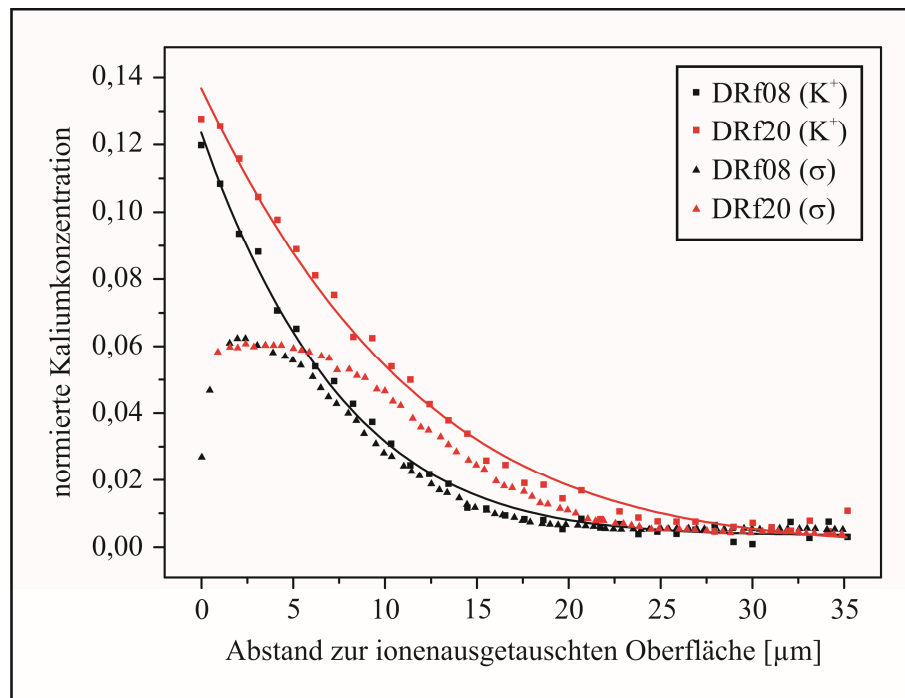


Abbildung 4.36: Erstes Screening: Vergleich zweier Kalium-Profile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche mit den zugehörigen Profilen der mechanischen Spannungen (die y-Werte der mechanischen Spannungen ergeben sich hierbei aus den Farbprofilen der Messungen im Polarisationsmikroskop [vergleiche Abb. 4.21] und sind entsprechend einheitslos).

4.3 Die Ableitung weiterer Maßnahmen zur Prozessentwicklung

Aus den im vorangegangenen Teilkapitel dargestellten Ergebnissen des ersten Screenings für den Sprühprozess wurde ersichtlich, dass die größtenteils theoretischen Überlegungen der Lösungssuche (Kap. 3) durch konkrete Versuche verifiziert werden konnten. Dies ließ sich zum einen damit begründen, dass

sich die grundlegendsten Annahmen (Kap. 3.3) auch experimentell bestätigten. Zum anderen zeigte die erste Umsetzung des in Kapitel 3.4 dargestellten Prozesskonzeptes, dass mit dem Sprühprozess all diejenigen Eigenschaftsänderungen im Glas zu realisieren waren, die für das chemische Vorspannen als signifikant gelten (Kap. 2.3). Dabei wurden für die Zielgrößen der Eindringtiefe der Kalium-Ionen und der Tiefe des verspannten Volumenbereiches die Referenzwerte aus den Vorversuchen zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab bestätigt. Im Falle der Biegefestigkeit und der Maximalwerte der mechanischen Spannungen lagen die erreichten Werte dagegen zumindest in der gleichen Größenordnung. Folglich war eine grundsätzliche Eignung des vorgeschlagenen Prozesskonzeptes für die angestrebte verfahrenstechnische Entwicklung festzustellen und die Richtung der Prozessentwicklung zunächst nicht grundlegend zu korrigieren. Stattdessen galt es im weiteren Verlauf der Lösungsauswahl neue Detailstudien zu definieren, die auf den Ergebnissen des ersten Screenings aufbauten.

Bezüglich der Zielgrößen Bedeckungsgrad, Biegefestigkeit und Maximalwert der mechanischen Spannungen waren im Rahmen des ersten Screenings die Faktoren Salzzusammensetzung und Schichtdicke maßgeblich – für die Eindringtiefe der Kalium-Ionen und für die Tiefe des verspannten Volumenbereiches dagegen die Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung. Da die beiden letzten Einflussgrößen im anzustrebenden industriellen Maßstab lediglich ein konstruktionstechnisches Problem im Hinblick auf die Dimensionierung des Durchlaufofens darstellen, sollten bei der weiteren Prozessoptimierung im Labormaßstab die Faktoren Salzzusammensetzung und Schichtdicke im Fokus stehen.

Kapitel 5

Die Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke

Auf Grundlage der Erkenntnisse des ersten Screenings (Kap. 4) war im Rahmen der Prozessoptimierung eine erste Detailstudie zur Optimierung der Faktoren Salzzusammensetzung und Schichtdicke durchzuführen. Zur Darstellung der Umsetzung dieser wurden im vorliegenden Kapitel zunächst die grundlegenden Überlegungen zur Planung der Versuche skizziert (Kap. 5.1), darauf aufbauend deren experimentelle Umsetzung (Kap. 5.2) sowie die dabei gewonnenen Ergebnisse (Kap. 5.3) vorgestellt und schließlich weitere Entwicklungsschritte abgeleitet (Kap. 5.4).

5.1 Grundlegende Überlegungen zu den Versuchen

Bezüglich des Faktors der Salzzusammensetzung zeigten die Zielgrößen Bedeckungsgrad, Biegefestigkeit und Maximalwert der mechanischen Spannungen im Rahmen des ersten Screenings steigende Werte in Richtung der kaliumchlorid- und kaliumsulfatreichen Salzmischungen (Kap. 4). Dementsprechend kam zur weiteren Optimierung dieses Faktors im ternären System aus KNO_3 , KCl und K_2SO_4 grundsätzlich der in Abbildung 5.1 grau hinterlegte Bereich in Frage. Da sich bei den Versuchen zum ersten Screening jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden festen Salzen Kaliumchlorid und Kaliumsulfat herauskristallisierten, sollte weiterhin eine Beschränkung auf das binäre System $\text{KCl} - \text{KNO}_3$ stattfinden. Die Entscheidung für Kaliumchlorid ließ sich dabei im Wesentlichen mit dessen hoher Löslichkeit in Wasser begründen, die bei Raumtemperatur 347 g/l beträgt und damit über dreimal so hoch ist wie diejenige des Kaliumsulfats (111 g/l) [337, 338]. Folglich kann bei konstanter Sprühleistung und -zeit deutlich mehr Salzmischung auf die Glasoberfläche aufgebracht werden, was den kontinuierlichen Charakter des angestrebten Prozesses weiter erhöht (Kap. 3.3.4). Damit ergaben sich für die Optimierung der Salzzusammensetzung die in Tabelle 5-1 aufgelisteten und in Abbildung 5.1 rot hervorgehobenen Versuchspunkte.

Tabelle 5-1: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke: Molare Zusammensetzung der Salzgemische für die Beschichtungsversuche

Bezeichnung	KNO_3 [mol%]	KCl [mol%]
OSS-1	0	100
OSS-2	8,3	91,7
OSS-3	16,6	83,4
OSS-4	25	75
OSS-5	33,3	66,7
OSS-6	41,7	58,3
OSS-7	50	50

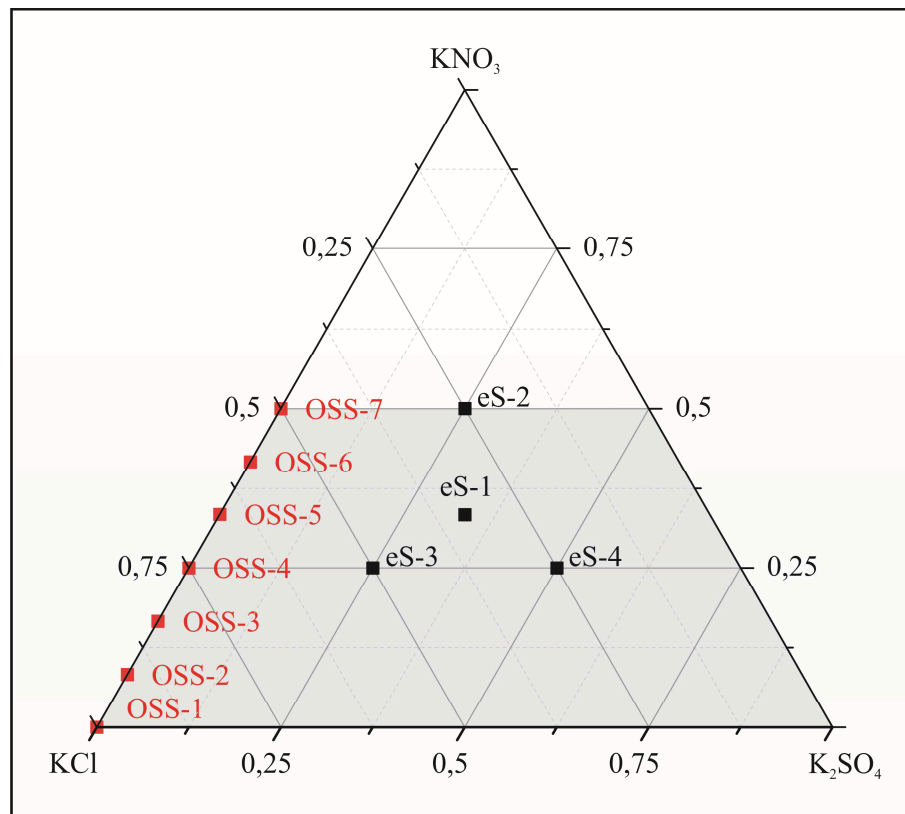


Abbildung 5.1: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke: Grafische Darstellung der Salzzusammensetzungen in Bezug auf diejenigen des ersten Screenings.

Eine Erhöhung der Schichtdicke ging im Rahmen des ersten Screenings stets mit einem Anstieg der Zielgrößen Bedeckungsgrad, Biegefestigkeit und Maximalwert der mechanischen Spannungen einher (Kap. 4). Das legte die Interpretation nahe, dass bei geringer Schichtdicke schnell ein kritischer Anteil an Natrium-Ionen in der Salzschrift erreicht wird, der den Kalium-Natrium-Ionenaustausch mit der Glasoberfläche hemmt. Da im Hinblick auf die weitere Prozessoptimierung dieser Aspekt für den Faktor der Schichtdicke von zentraler Bedeutung war, wurden verifizierende Versuche zum Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - NaNO_3 -Anteilen durchgeführt (Tab. 5-2) [339]. Somit ließen sich verschiedene Konzentrationen an Natrium-Ionen in der Flüssigphase der aufgesprüh-ten Salzschrift nachempfinden. Für die darüber hinaus stattfindende Optimierung des Sprühprozesses war die Schichtdicke der aufgetragenen Salzschrift auf Grundlage der Ergebnisse des ersten Screenings deutlich zu erhöhen, was in einer Anhebung des Variationsbereiches auf 7 bis 28 μm resultierte.

Da im vorliegenden Kapitel lediglich die Faktoren Salzzusammensetzung und Schichtdicke optimiert werden sollten, war weiterhin ein einheitliches Temperaturmanagement für den Ionenaustausch zwischen Salzschrift und Glasoberfläche zu definieren. Bei der Auswahl einer geeigneten Temperatur und Dauer für die Wärmebehandlung stand dabei das Erreichen einer Mindesteindringtiefe der Kalium-Ionen von rund 30 μm im Vordergrund (Kap. 2.2.4), womit die Wahl auf eine 20stündige Temperaturbe-handlung bei 500 °C fiel.

Die Zielgrößen betreffend sollten lediglich diejenigen weiter untersucht werden, die im Rahmen des ersten Screenings bei beiden zu optimierenden Faktoren Signifikanz aufwiesen: der Bedeckungsgrad,

die Biegefestigkeit und der Maximalwert der mechanischen Spannungen. Zur Überprüfung, ob sich die zwei letzten Aspekte auch mit dem Kaliumgehalt an der Glasoberfläche korrelieren lassen, wurde dieser als zusätzliche Zielgröße eingeführt.

Tabelle 5-2: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke: Molare Zusammensetzung der Salzgemische für die Versuche zum Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - NaNO_3 -Anteilen

Bezeichnung	KNO_3 [mol%]	KCl [mol%]
SQ-1	100	0
SQ-2	90	10
SQ-3	80	20
SQ-4	70	30
SQ-5	60	40
SQ-6	50	50

5.2 Experimentelles Vorgehen

Für die Versuche zum Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - NaNO_3 -Anteilen wurden aus dem Kalknatronsilicatglas (Tab. 4-2) stabförmige Proben der Dimension $2,7 \cdot 2,7 \cdot 50 \text{ mm}^3$ geschnitten und analog zu der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorgehensweise gereinigt. Die Herstellung der verschiedenen Salz-mischungen (Tab. 5-2) erfolgte aus den Rohstoffen Kaliumnitrat (CARL ROTH, Kaliumnitrat $\geq 99 \%$, p.a., ISO) und Natriumnitrat (VEB JENAPHARM-LABORCHEMIE APOLDA, Natriumnitrat reinst zur Analyse [purissimum]). Dabei waren beide Salze fein zu vermahlen, miteinander zu vermischen und in Korund-Tiegel zu füllen. Die sich anschließende sechsstündige Temperaturbehandlung bei 470°C , der Reinigungsschritt zur Entfernung des Salzfilms sowie die Charakterisierung der Proben mittels EDX-Punktanalysen und -Linescans verliefen ebenfalls kongruent zu der in Kapitel 4.1.1 dargestellten Schrittfolge.

Im Rahmen aller Sprühversuche kamen in diesem Kapitel 5, 10, 15 oder 20 Beschichtungsdurchgänge zum Einsatz, was bei der angewandten Lösungskonzentration von 50 g Salz auf 300 ml deionisiertes Wasser mittlere Schichtdicken d von 7, 14, 21 und $28 \mu\text{m}$ gleichkam (Kap. 4.1.1). Die Beschichtung der Scheiben aus Kalknatronsilicatglas (Tab. 4-2) inkl. der Herstellung der entsprechenden Salzlösungen auf Basis von Tabelle 5-1 und die 20stündige Temperaturbehandlung im Muffelofen bei 500°C erfolgten wiederum wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die Durchführungsreihenfolge der Einzelversuche wurde hierbei abermals randomisiert (Anhang A7), um sich analog zum ersten Screening gegenüber unbeabsichtigten Veränderungen weiterer Einflussgrößen (Tab. 4-4) absichern zu können. Auch der Reinigungsschritt zur Entfernung des Salzfilms nach der Temperaturbehandlung sowie die EDX-Punktanalysen und -Linescans fanden in Analogie zu Kapitel 4.1.1 statt. Die Charakterisierung der Zielgrößen Bedeckungsgrad, Biegefestigkeit und Maximalwert der mechanischen Spannungen sowie die

grafische Darstellung der Ergebnisse verliefen dagegen übereinstimmend mit den in den Kapiteln 4.2.3 bzw. 4.2.5 beschriebenen Vorgehensweisen. Bei der neu hinzukommenden Bestimmung des Kaliumgehaltes an der Glasoberfläche K_{OF} bot sich zur Erhöhung der Vergleichbarkeit der Einzelmessungen untereinander wieder die Nutzung der Silicium-Counts als „innerer Standard“ an (Kap. 2.3.2). Dementsprechend wurden bei der Auswertung aller Einzelspektren die Kalium-Konzentrationen normiert und verblieben folglich einheitslos.

5.3 Ergebnisse und Auswertung

Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - $NaNO_3$ -Anteilen

Nach dem Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - $NaNO_3$ -Anteilen zeigten erwartungsgemäß diejenigen Proben den höchsten Kalium-Gehalt auf der Glasoberfläche, die in eine reine KNO_3 -Schmelze eingetaucht wurden (SQ-1, Abb. 5.2) [339]. Die Konzentration an Natrium war hierbei nahezu null [339]. Die Substitution von Kaliumnitrat gegen Natriumnitrat in der Salzschnmelze führte zu einem stetigen Abfall der Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche, wobei der Natrium-Anteil entsprechend im gleichen Maße anstieg [339]. Beliefen sich die molaren Anteile von KNO_3 und $NaNO_3$ in der Salzschnmelze schließlich auf ein ausgeglichenes Verhältnis von jeweils 50 % (SQ-6), entsprach der Kalium-Gehalt auf der Glasoberfläche nur noch rund 13 % von demjenigen des Versuches mit 100 % Kaliumnitrat (SQ-1) (Abb. 5.2) [339]. Zwischen dem Kalium-Natrium-Verhältnis auf der Glasoberfläche und dem ansteigenden $NaNO_3$ -Gehalt in der Salzschnmelze bestand dabei in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit (Abb. 5.3) [339].

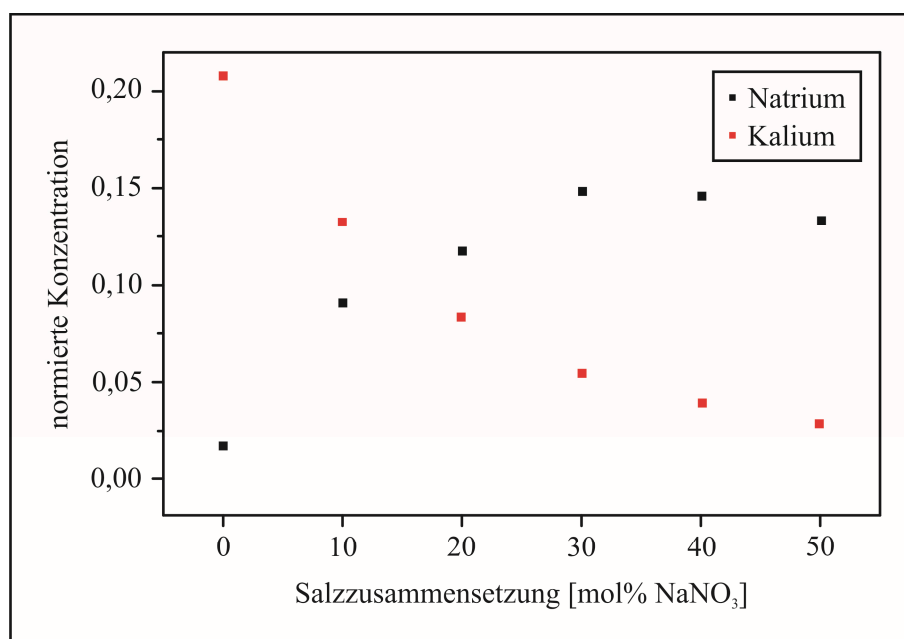


Abbildung 5.2: Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - $NaNO_3$ -Anteilen: Auftragung der Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche gegen den Natrium-Anteil in der Salzschnmelze (verändert nach [339]).

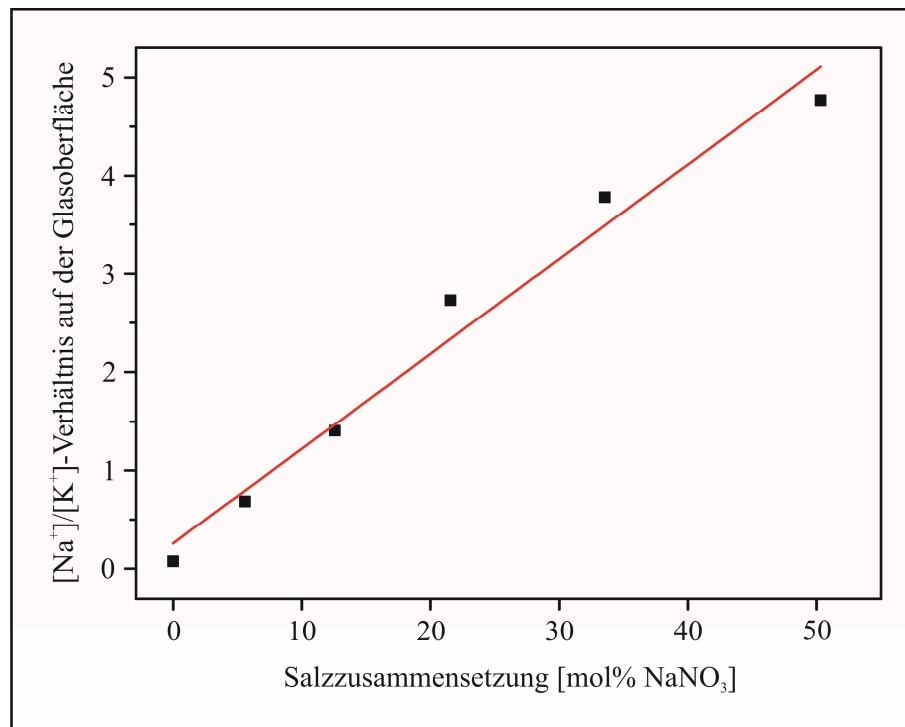


Abbildung 5.3: Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO₃-NaNO₃-Anteilen: Auftragung des Natrium-Kalium-Verhältnisses auf der Glasoberfläche gegen den Natrium-Anteil in der Salzschnmelze (verändert nach [339]).

Der bei allen Proben per EDX-Linescan bestimmte Verlauf der Kalium-Konzentration senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche unterstrich die Ergebnisse der Messungen auf der Glasoberfläche: Je höher der NaNO₃-Anteil in der Salzschnmelze, desto weniger Kalium-Ionen wurden ins Glas eingelagert (Abb. 5.4) [339]. Die hierbei detektierten Kalium-Diffusionsprofile zeigten analog zu den bisher gemachten Beobachtungen in den Grenzen der EDX-Messgenauigkeit (Kap. 2.3.2) keine nennenswerten Abweichungen von derjenigen Profilform, die bei einem konstanten Interdiffusionskoeffizienten auftreten würde [339]. Somit lagen auch hier keine Anzeichen für einen konzentrations- und damit ortsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten vor [339].

Die weiterhin für alle Proben bestimmten Diffusionskoeffizienten (Tab. 5-3) befanden sich im Bereich der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab mit vergleichbarem Temperaturmanagement (Anhang A1) [339]. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des ersten Screenings ließ sich auch dabei keine Abhängigkeit zwischen Diffusionskoeffizient und Salzzusammensetzung feststellen [339].

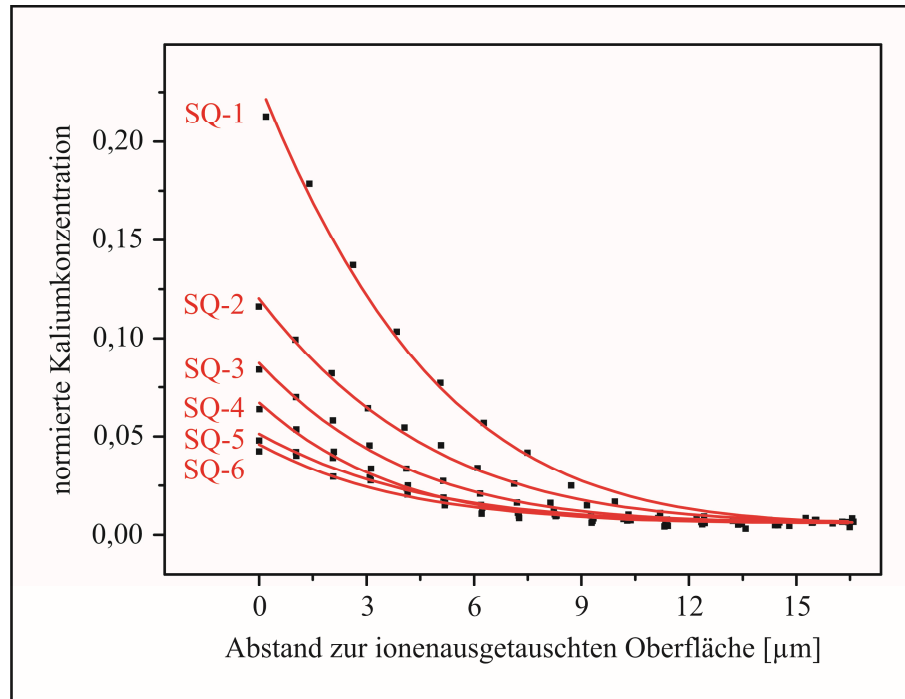


Abbildung 5.4: Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - NaNO_3 -Anteilen: EDX-Linescans senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche inklusive den entsprechenden Ausgleichskurven auf Basis von Formel 2-10 [339].

Tabelle 5-3: Sechsstündiges Eintauchen des Glases bei einer Temperatur von 470 °C in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - NaNO_3 -Anteilen: Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten [339]

Bezeichnung	KNO_3 [mol%]	NaNO_3 [mol%]	D [$10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$]
SQ-1	100	0	2,2
SQ-2	90	10	2,6
SQ-3	80	20	1,6
SQ-4	70	30	1,9
SQ-5	60	40	2,2
SQ-6	50	50	1,7

Zielgröße 1 – Der Bedeckungsgrad B

Die im Rahmen der Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke ermittelten Bedeckungsgrade werden tabellarisch in Anhang A8 und grafisch in Abbildung 5.5 wiedergegeben. Hierbei war grundsätzlich ein Abfall der Werte mit steigendem Kaliumnitrat-Anteil in der Salzzusammensetzung zu verzeichnen, der umso stärker ausgeprägt war, je geringer die Schichtdicke des aufgetragenen Salzfilms gewählt wurde.

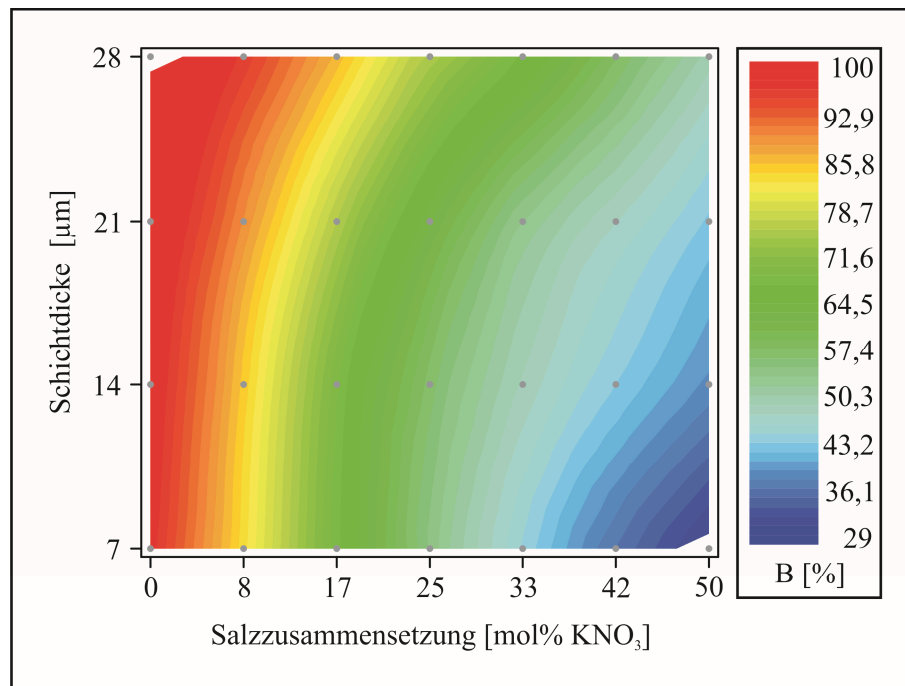


Abbildung 5.5: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke, Zielgröße Bedeckungsgrad B: Plot über Schichtdicke und Salzzusammensetzung inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

Zielgröße 2 – Die Biegefestigkeit σ_B

Die Werte der Biegefestigkeit zeigten keine eindeutige Abhängigkeit von den Faktoren Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Anhang A8, Abb. 5.6). Lokale Maxima lagen im untersuchten Parameterfeld zum einen im Bereich hoher Schichtdicken und der Salzzusammensetzung mit 17 mol% KNO₃-Anteil – zum anderen bei 7 μm Schichtdicke und reinem Kaliumchlorid. Darüber hinaus waren auch die Werte im übrigen Parameterfeld großen und unsystematischen Schwankungen unterworfen.

Zielgröße 3 – Der Maximalwert der mechanischen Spannungen σ

Anhang A8 tabellarisiert die Ergebnisse zur Bestimmung des Maximalwertes der mechanischen Spannungen in Abhängigkeit von beiden zu optimierenden Faktoren. Deren grafische Auftragung in Abbildung 5.7 zeigte auf der einen Seite einen grundsätzlichen Anstieg der Werte mit steigender Schichtdicke. Im Hinblick auf die Salzzusammensetzung war auf der anderen Seite – ausgehend von der Verwendung reinen Kaliumchlorids – bei allen Schichtdicken eine Zunahme der Maximalwerte der mechanischen Spannungen zu verzeichnen, sobald es zu einer geringen Substitution von KCl gegen KNO₃ kam. Wurde der Kaliumnitratanteil dagegen weiter erhöht, fielen die Werte wieder ab. Der sich daraus ergebende optimale Bereich wies darüber hinaus bezüglich seiner Lage und Ausprägung eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. So bildete sich bei einer 7 μm hohen Salzschrift lediglich ein schwach ausgeprägtes und eng begrenztes Maximum um die Salzzusammensetzung mit 8 mol% KNO₃-Gehalt aus. Mit steigender Schichtdicke erstreckten sich dagegen diejenigen Salzzusammensetzungen, die zu mittleren bzw. hohen Maximalwerten der mechanischen Spannungen führten, auf immer größere Kali-

umnitrat-Anteile. Das Maximum von 72 MPa lag hierbei im Bereich der größten Schichtdicke (28 μm) und bei der Nutzung der Salzzusammensetzung mit 17 mol% KNO_3 -Anteil.

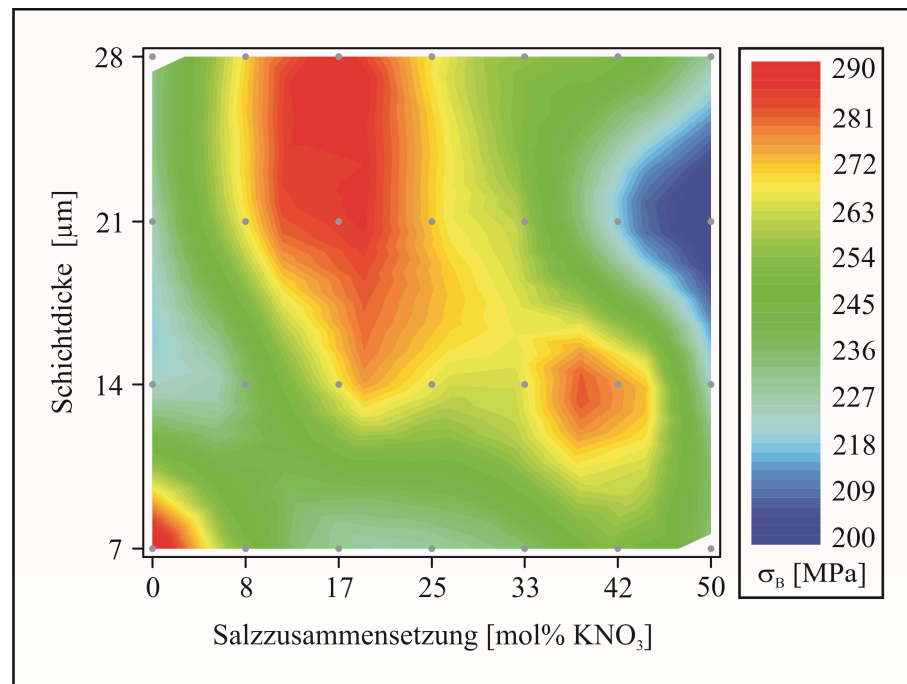


Abbildung 5.6: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke, Zielgröße Biegefestigkeit σ_B : Plot über Schichtdicke und Salzzusammensetzung inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

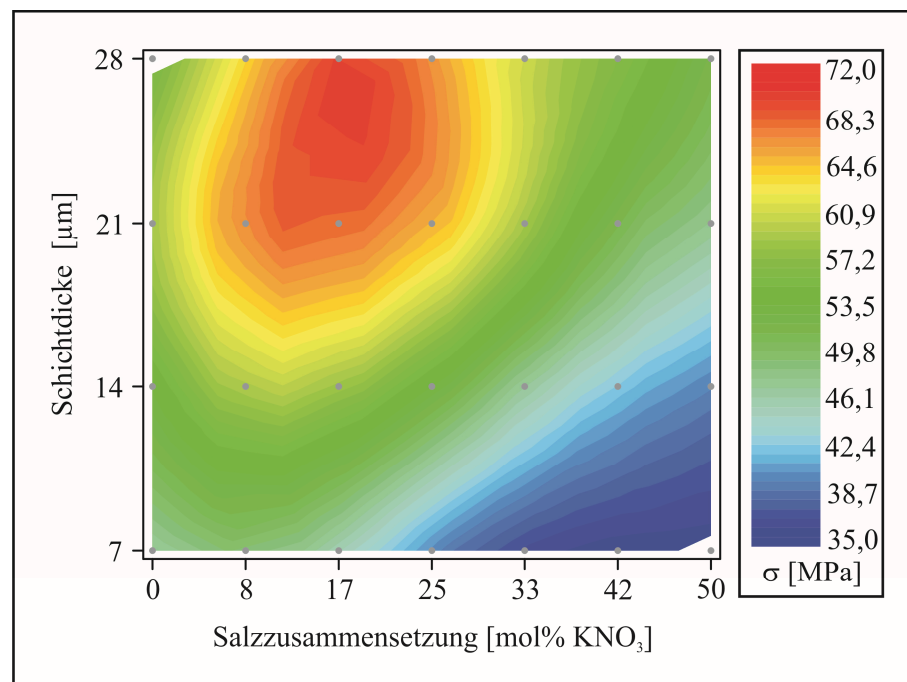


Abbildung 5.7: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke, Zielgröße Maximalwert der mechanischen Spannungen σ : Plot über Schichtdicke und Salzzusammensetzung inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

Zielgröße 4 – Der Kaliumgehalt an der Glasoberfläche K_{OF}

Die im Rahmen dieser ersten Detailstudie der Prozessentwicklung ermittelten Kaliumgehalte an den Glasoberflächen werden tabellarisch in Anhang A8 dargestellt. Die sich dabei ergebende Verteilung der Werte in Abhängigkeit von Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Abb. 5.8) zeigte im Wesentlichen den gleichen systematischen Verlauf wie die Maximalwerte der mechanischen Spannungen (Abb. 5.7):

- Mit steigender Schichtdicke nahm der Kaliumgehalt an der Glasoberfläche grundsätzlich zu.
- Unter Verwendung eines geringen KNO_3 -Anteils in der Salzzusammensetzungen wurden höhere Werte als bei der Nutzung von reinem Kaliumchlorid erreicht.
- Der optimale Kaliumnitrat-Anteil richtete sich nach der Schichtdicke des aufgetragenen Salzfilms.
- Die Spanne an Salzzusammensetzungen, die in mittleren bzw. hohen Kaliumgehalten an der Glasoberfläche resultierten, wurde bei einer Erhöhung der Schichtdicke immer breiter.
- Das Maximum der Werte lag bei der größten Schichtdicke (28 μm) und einem KNO_3 -Anteil zwischen 17 und 25 mol%.

Lediglich der Bereich der höchsten Kaliumgehalte an der Glasoberfläche erstreckte sich gegenüber der Lage der höchsten Maximalwerte der mechanischen Spannungen (Abb. 5.7) auf einen deutlich breiteren Bereich an Salzzusammensetzungen und damit KNO_3 -Anteilen.

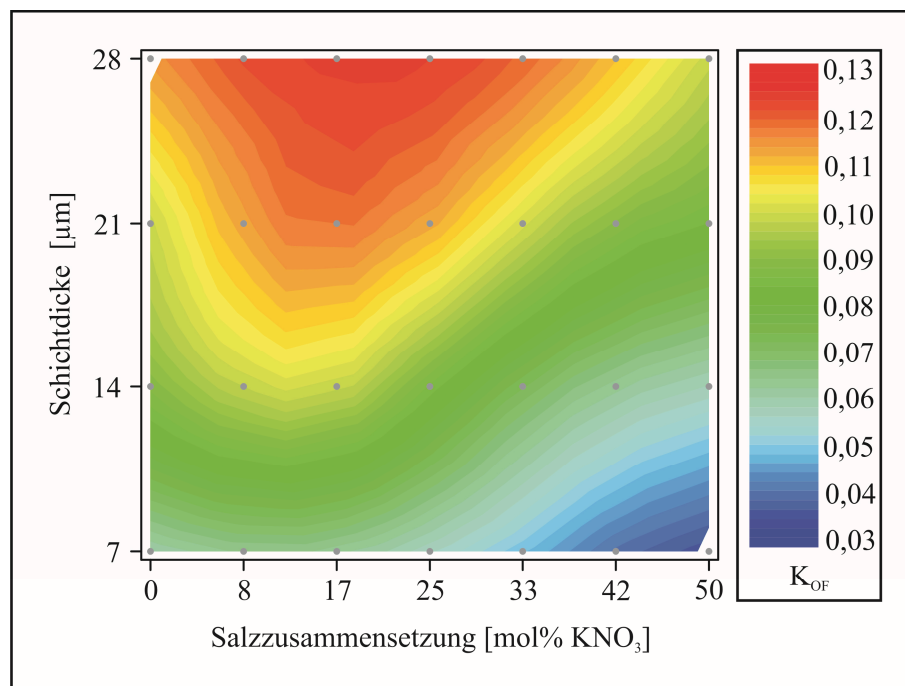


Abbildung 5.8: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke, Zielgröße Kaliumgehalt an der Glasoberfläche K_{OF} : Plot über Schichtdicke und Salzzusammensetzung inklusive der gemessenen Parameterkombinationen (graue Punkte).

5.4 Die Ableitung weiterer Maßnahme zur Prozessentwicklung

Mit Ausnahme der nicht weiter zu verwendenden Erkenntnisse zur Biegefestigkeit zeigten die im vorangegangenen Teilkapitel dargestellten Ergebnisse der ersten Detailstudie zur Lösungsauswahl ein einheitliches Bild für alle Zielgrößen. Zum einen lag das Optimum der Salzzusammensetzung innerhalb des untersuchten Variationsbereiches. Zum anderen kam der Schichtdicke des aufgetragenen Salzfilms stets eine zentrale Bedeutung zu, die sich bei größer werdenden Faktorstufen im Anstieg der Zielgrößen widerspiegelte. Letzteres ließ sich durch die Ergebnisse der Versuche zum Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen KNO_3 - NaNO_3 -Anteilen weiter untermauern.

Schlussfolgernd wäre der Faktor Schichtdicke im nächsten Optimierungsschritt wiederum deutlich zu erhöhen gewesen. Dementgegen stehen jedoch zwei Aspekte, die für die gesamte Prozessentwicklung von zentraler Bedeutung sind:

- Der für die Schichtdicke in Frage kommende Maximalwert wird im industriellen Maßstab entscheidend durch den Zeitaufwand des Beschichtungsvorgangs begrenzt, da dieser den kontinuierlichen Charakter des zu entwickelnden Prozesses bestimmt.
- Zumal sich ein einmal auf die Glasoberfläche aufgebrachter Salzfilm nicht wiederverwenden lässt, steigen die Prozesskosten mit dessen Dicke. Somit stellt sich bei hohen Schichtdicken die Frage nach der Wirtschaftlichkeit gegenüber dem Eintauchprozess, bei dem die KNO_3 -Schmelze unter gewissen Einschränkungen für viele Verfestigungsprozesse genutzt werden kann (Kap. 3.2.1).

Aus diesen Gründen ist der gegenwärtige Entwicklungsstand des Prozesses im weiteren Verlauf der Lösungsauswahl zunächst auf eine Beschichtungsanlage im industrienahen Maßstab zu adaptieren. Nur so lassen sich vernünftige Einschränkungen bezüglich der realisierbaren Beschichtungszeiten und -kosten regenerieren. Beides sind die zentralen Voraussetzungen für die Planung und Durchführung weiterer Detailstudien zum Faktor der Schichtdicke im Labormaßstab. Zum Abschluss des ersten Teils der Lösungsauswahl bot sich damit ein direkter Vergleich zwischen dem Stand der Technik und der bis hierhin entwickelten kontinuierlichen Alternative dazu an.

Kapitel 6

Vergleich von Eintauch- und Sprühprozess

Um die Leistungsfähigkeit des gegenwärtigen Entwicklungsstandes veranschaulichen zu können, war der Sprühprozess direkt mit dem Eintauchen des Glases in eine KNO_3 -Schmelze (Stand der Technik) zu vergleichen.

6.1 Grundlegende Überlegungen zu den Versuchen

Die „Direktheit“ der beabsichtigten Gegenüberstellung basierte im Wesentlichen auf zwei Aspekten. Zum einen kam mit Blick auf den Energieaufwand bei beiden Prozessen ein einheitliches Temperaturmanagement zum Einsatz, für dessen Festlegung auf 500 °C und 20 Stunden wiederum das Erreichen einer Mindesteindringtiefe der Kalium-Ionen von rund 30 µm im Vordergrund stand (Kap. 2.2.4).

Zum anderen mussten die finanziellen Aufwendungen an Rohstoffen pro Verfestigungsvorgang und damit in erster Näherung die Kosten für das aufzusprühende bzw. einzuschmelzende Salz miteinander vergleichbar sein. Diesbezügliche Erfahrungswerte vom Stand der Technik im industriellen Maßstab gehen hierbei – je nach zu realisierender Eindringtiefe der Kalium-Ionen – von um die 100 g KNO_3 -Verbrauch pro Quadratmeter ionenausgetauschten Glases aus. Unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Marktpreises von rund 1000 \$/t ergeben sich damit Kosten von ca. 10 ¢/m² für den Eintauchprozess. Im Rahmen des Sprühprozesses sollte dagegen auf Grundlage der Detailstudie zur Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Kap. 5) mindestens eine Schichtdicke von 28 µm auf jede Glasoberfläche aufgetragen werden. Bei beidseitiger Beschichtung und unter Annahme einer verlustfreien Auftragung resultiert dies in einem Salz-Verbrauch von 140 g/m². Mit den gegenwärtig zu favorisierenden Salzzusammensetzung im molaren Bereich zwischen 8 KNO_3 – 92 KCl und 25 KNO_3 – 75 KCl sowie dem vergleichsweise niedrigen Kaliumchlorid-Marktpreis von ca. 500 \$/t ergeben sich damit Kosten von 8 bis 9 ¢/m². Entsprechend lassen sich die Rohstoff-Aufwendungen des Sprühprozesses je nach Salzzusammensetzung bis zu einer Schichtdicke von rund 30 µm mit denjenigen des Standes der Technik vergleichen. Im Rahmen des direkten Vergleiches sollte daher eine Schichtdicke von 28 µm und eine Salzzusammensetzung mit 25 mol% Kaliumnitrat-Anteil vorteilhaft sein.

6.2 Experimentelles Vorgehen

Entsprechend der Argumentation im vorangegangenen Teilkapitel liefen alle Sprühversuche mit 20 Beschichtungsdurchgängen ab, was bei einer Lösungskonzentration von 50 g Salz auf 300 ml deionisiertes Wasser einer mittleren Schichtdicke von 28 µm entsprach (Kap. 4.1.1). Die Herstellung der Salzmischung sah dabei die Einwaage von 34,4 g Kaliumchlorid (VEB JENAPHARM-LABORCHEMIE APOLDA,

Kaliumchlorid reinst zur Analyse [purissimum]) und 15,6 g Kaliumnitrat (CARL ROTH, Kaliumnitrat $\geq 99\%$, p.a., ISO) vor. Alle übrigen Parameter konnten von der Vorgehensweise zur Detailstudie der Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Kap. 5.2) übernommen werden. Darüber hinaus fanden alle Eintauchversuche im Rahmen des vorliegenden Kapitels in vollständiger Analogie zum Ablauf der Experimente zur Reproduktion des Standes der Technik (Kap. 4.2.3) statt.

Die Charakterisierung aller Proben verlief grundsätzlich wie in Kapitel 5.2 beschrieben, wobei zur Erzeugung von Referenzwerten zusätzlich zu den verfestigten Proben auch das unbehandelte Grundglas (Kalknatronsilicatglas, Tab. 4-2) zu analysieren war. Da überdies die zur Auswertung der Festigkeitsmessungen empfohlene Verwendung der WEIBULL-Verteilung (Kap. 2.3.1) zum Einsatz kommen sollte, wurden sowohl mit dem Eintauch- als auch mit dem Sprühprozess 35 Proben angefertigt. Die Bestimmung der Mikrohärtة erfolgte wiederum auf die in Kapitel 4.2.3 dargestellte Weise.

6.3 Ergebnisse und Auswertung

Tabelle 6-1 fasst die Ergebnisse des direkten Vergleiches von Eintauch- und Sprühprozess sowie die zugehörigen Referenzwerte des Grundglases zusammen. Die Zielgröße der Biegefestigkeit zeigte hierbei ein zweigeteiltes Bild (Abb. 6.1). Auf der einen Seite war der mit dem Sprühprozess erzielte charakteristische Wert der WEIBULL-Verteilung σ_0 lediglich um den Faktor 1,3 höher als derjenige des Grundglases und damit nur halb so groß wie der Wert des Eintauchprozesses (Faktor 2,6). Auf der anderen Seite wies der kontinuierliche Prozess den höchsten aller ermittelten Weibull-Module auf, womit auch der Abstand der technisch relevanten unteren Vertrauensgrenze der WEIBULL-Verteilung (5 % Perzentil) deutlicher über dem Wert des Grundglases und näher an demjenigen des Standes der Technik lag (Faktor 1,7 vs. 2,9).

Tabelle 6-1: Vergleich von Eintauch- und Sprühprozess: Gegenüberstellung der Ergebnisse des unbehandelten Grundglases (VSS-1), des Eintauchprozesses (VSS-2) und des Sprühprozesses (VSS-3)

Charakterisierung		Messwerte		
		VSS-1	VSS-2	VSS-3
Biegefestigkeit	σ_0 [MPa]	206,1	541,6	275,6
	m	4,7	6,2	7,6
	5% Perzentil [MPa]	123,5	363,0	211,0
	95% Perzentil [MPa]	266,5	673,3	341,1
Kalium-Natrium-Ionenaustausch	D [10^{-10} cm ² /s]	-	3,7	3,5
	X_K [μ m]	-	39,8	38,7
	K_{OF}	0,002	0,246	0,136
Mechanische Spannungen	σ [MPa]	-	130,4	83,9
	X_σ [μ m]	-	36,6	36,5
Mikrohärtة		602	640	619

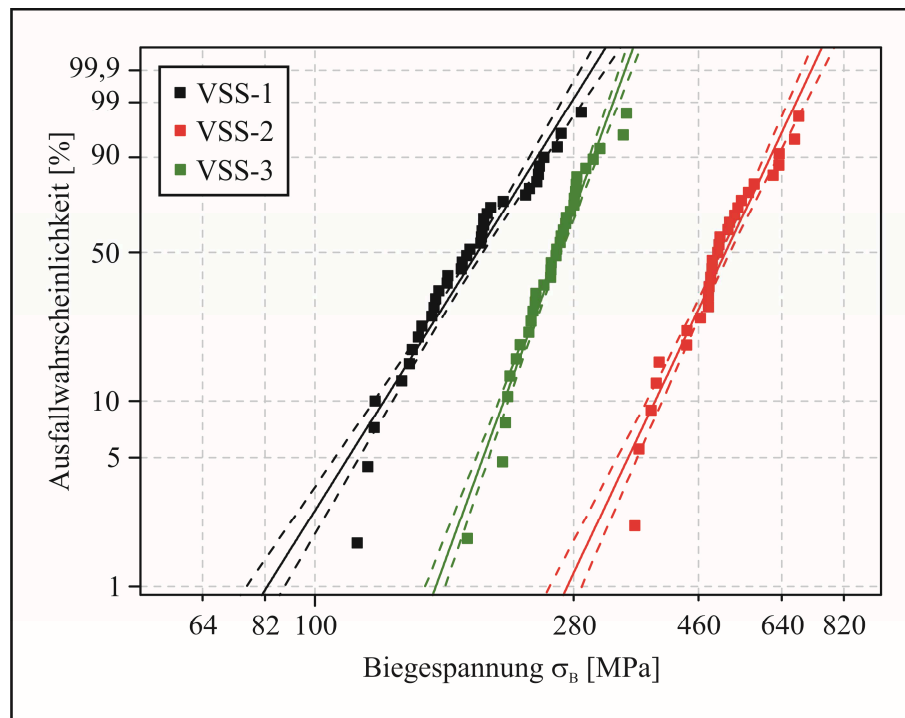


Abbildung 6.1: Vergleich von Eintauch- und Sprühprozess, Zielgröße Biegefestigkeit σ_B : Weibull-Plot der Festigkeitswerte des unbehandelten Grundglases (schwarz), des Eintauchprozesses (grün) und des Sprühprozesses (rot).

Die Charakterisierung des Kalium-Natrium-Ionenaustausches (Tab. 6-1) erbrachte bei beiden Verfestigungsprozessen verschiedene Analogien zu den Ergebnissen der Kapitel 4 und 5:

- Bei der Überprüfung der Form der Kalium-Diffusionsprofile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche (Abb. 94) ließen sich unter Berücksichtigung der Grenzen der EDX-Messgenauigkeit (Kap. 2.3.2) keine nennenswerten Abweichung von derjenigen Profilform detektieren, die bei einem konstanten Interdiffusionskoeffizienten auftreten würde (Kap. 2.2.3). Somit lagen wiederum keine Anzeichen für einen konzentrations- und damit ortsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten vor.
- Beide Diffusionskoeffizienten wiesen Werte im Bereich von $3,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf, womit sie keine Abhängigkeit von der Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche zeigten.

Darüber hinaus konnte im Falle des Standes der Technik eine leichte Abflachung des Kalium-Profiles in den oberflächennahen Volumenbereichen beobachtet werden, die sich jedoch beim Sprühprozess nicht abzeichnete (Abb. 6-2). Auch die Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche unterschied sich bei beiden Verfestigungsprozessen deutlich voneinander: Die Steigerung dieses Wertes gegenüber dem unbehandelten Grundglas war beim kontinuierlichen Prozess nur rund halb so groß wie diejenige beim Stand der Technik (Faktor 68 vs. 123).

Der durch das Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitrat-Schmelze erzielte Maximalwert der mechanischen Spannungen belief sich auf 130,4 MPa und war damit rund eineinhalb mal so groß wie der entsprechende Wert des entwickelten Sprühprozesses (83,9 MPa) (Tab. 6-1). Die zugehörigen Doppelbrechungs-Profile in Abbildung 6.3 konnten einerseits diesen Unterschied visualisieren und weiter ver-

deutlichen – andererseits zeigten sie, dass sich die Eindringtiefe der mechanischen Spannungen bei beiden Prozessen nicht wesentlich voneinander unterschied. Da diese Werte zusätzlich rund 2 bis 3 μm unter denjenigen der Eindringtiefe der Kalium-Ionen lagen, wurden die diesbezüglichen Erkenntnisse aus Kapitel 4.2.6 in vollem Umfang bestätigt.

Beide Prozesse zum chemischen Vorspannen erbrachten keine wesentliche Erhöhung der Mikrohärt.

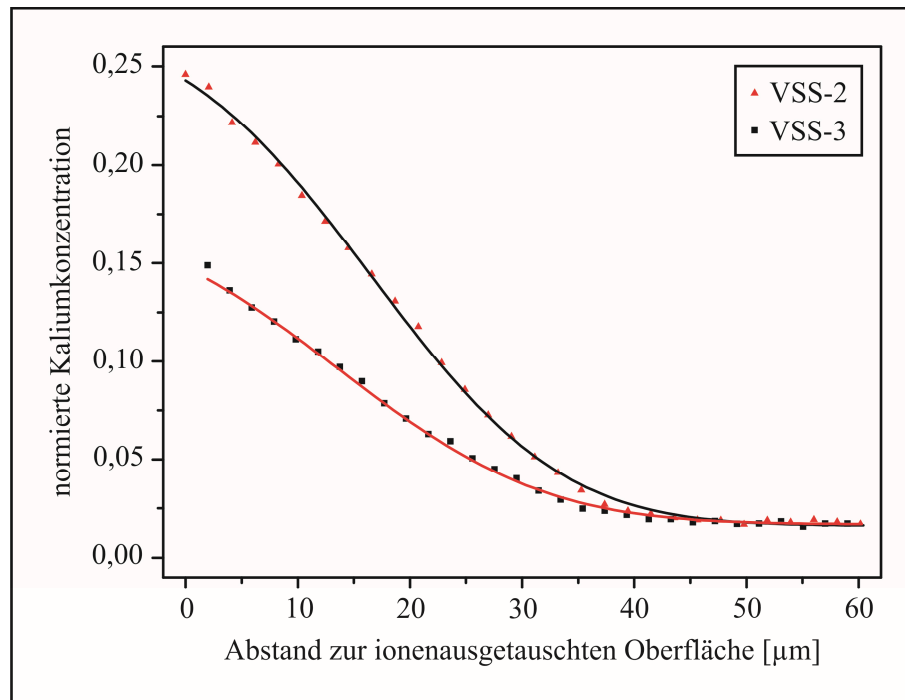


Abbildung 6.2: Vergleich von Eintauch- und Sprühprozess: Kalium-Profile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche inklusive den entsprechenden Ausgleichskurven auf Basis von Formel 2-10.

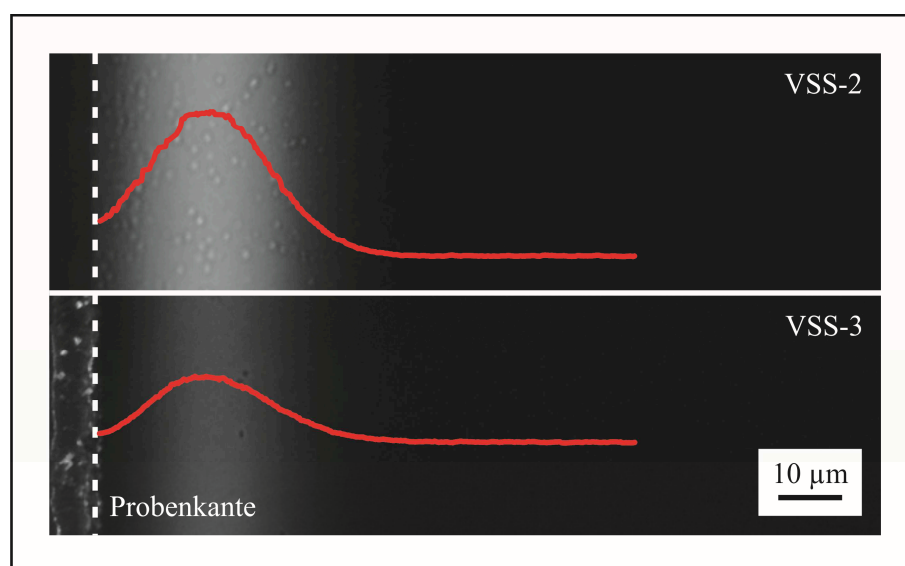


Abbildung 6.3: Vergleich von Eintauch- und Sprühprozess: Polarisationsmikroskopie an den Probenkanten von Dünnschliffen senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche inklusive der zugehörigen Helligkeitsprofile als Maß für die Doppelbrechung.

Kapitel 7

Diskussion

Die Überprüfung des in Kapitel 3 erarbeiteten Prozesskonzeptes hinsichtlich seiner Eignung für die angestrebte verfahrenstechnische Entwicklung (Kap. 4), die experimentelle Umsetzung einer ersten Detailstudie (Kap. 5) sowie der direkte Vergleich zwischen dem Stand der Technik und der bis hierhin entwickelten kontinuierlichen Alternative dazu (Kap. 6) führten im Wesentlichen zu den folgenden Erkenntnissen:

- Der Interdiffusionskoeffizient des Kalium-Natrium-Ionenaustausches zeigt keine Konzentrations- und damit Ortsabhängigkeit – weder wenn das Glas in eine Kaliumnitrat-Schmelze eingetaucht noch wenn es mit einer Salzschrift aus KCl und/oder K_2SO_4 sowie KNO_3 beschichtet wird.
- Die Diffusion im Glas stellt sowohl beim Eintauch- als auch beim Sprühprozess den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Kalium-Natrium-Ionenaustausches dar und richtet sich lediglich nach dem Temperaturmanagement.
- Die Festigkeitssteigerung des Glases ergibt sich aus der Kombination des Maximalwertes der mechanischen Spannungen und der Eindringtiefe.
- Die Höhe der Maximalwerte der mechanischen Spannungen basieren neben der Kalium-Konzentration im Glas vor allem auf der Kombination aus Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung.
- Enthält die aufgetragene Salzschrift neben festen Salzen wie KCl und K_2SO_4 einen Anteil an flüssigem KNO_3 , werden mehr Kalium-Ionen in die Glasoberfläche eingelagert und folglich wird der Prozess des chemischen Vorspannens effektiver. Für die Gewährleistung eines hohen Bedeckungsgrades darf dabei der Anteil an flüssigem Kaliumnitrat gerade bei niedrigen Schichtdicken des aufgetragenen Salzfilms nicht zu groß sein.
- Die vergleichsweise schnelle Natrium-Anreicherung im Salzfilm ist die Ursache dafür, dass sich mit dem Sprühprozess deutlich geringere Festigkeitssteigerungen erreichen lassen als mit dem Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitrat-Schmelze.

Zum Abschluss des ersten Teils der Lösungsauswahl im Labormaßstab sollen diese nachfolgend getreu dem ingenieurwissenschaftlichen Werkzeug der Systemtechnik (Kap. 3) diskutiert und in Bezug zum Erkenntnisstand in der wissenschaftlichen Literatur gesetzt werden.

7.1 Der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient

Die differierenden Ionenradien und Elektronenstrukturen der Kalium- und Natrium-Ionen bedingen unterschiedliche Koordinationsbestrebungen und damit auch verschiedene Beweglichkeiten in der Glasstruktur (Kap. 2.1.1) [119]. Da diese sich zusätzlich nach der lokalen Konzentration des jeweils anderen

Kations richten, ergibt sich theoretisch ein konzentrations- und damit auch ortsabhängiger Interdiffusionskoeffizient (Kap. 2.2.3) [15, 102, 110]. Dies entspricht der Vorstellung, dass diejenigen Volumengebiete des Glases, in denen die Kalium-Ionen diffundieren, als Aneinanderreihung von Schichten verschiedener Glaszusammensetzungen angesehen werden können („Mischalkali-Gebiet“) [154]. Bei dem entsprechenden schrittweisen Austausch eines Alkali-Bestandteils gegen einen anderen sollten folglich analog zu nachgeschmolzenen Gläsern der gleichen chemischen Zusammensetzung all die Glaseigenschaften ein ausgeprägtes nichtlineares Verhalten zeigen, die auf Transportmechanismen basieren („Mischalkaliefekt“)²² [27, 119, 154, 344].

Bei den Versuchen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wies der Interdiffusionskoeffizient des Kalium-Natrium-Ionenaustausch jedoch keine Konzentrations- und damit Ortsabhängigkeit auf – weder wenn das Glas in eine Kaliumnitrat-Schmelze eingetaucht (Kap. 4.2.3) noch mit einer Salzschiebt aus KCl und/oder K₂SO₄ sowie KNO₃ beschichtet wurde (Kap. 4.2.6, 5.3 und 6.3) [339]. Dafür sind im Wesentlichen drei potenzielle Ursachen denkbar:

- 1) Der Mischalkaliefekt tritt in ionenausgetauschten Gläsern nicht auf.
- 2) Es kommt zwar auch in ionenausgetauschten Gläsern zum Mischalkaliefekt – beim untersuchten K⁺/Na⁺-Austausch ist dieser jedoch so schwach ausgeprägt, dass die daraus resultierende Konzentrations- und damit Ortsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten nicht mit EDX (Kap. 2.3.2) nachgewiesen werden kann.
- 3) Die Ausprägung des Mischalkaliefektes hängt stark von der chemischen Zusammensetzung des Grundglases ab, was im Falle des verwendeten Kalknatronsilicatglases in Kombination mit EDX wiederum zu einer nicht nachweisbaren Quantität führt.

Das UNIFIED-SITE-RELAXATION-MODEL [345, 346] als vergleichsweise moderner Ansatz zur Beschreibung und Erklärung des Mischalkaliefektes in ionenausgetauschten Gläsern basiert auf einer Kombination aus der Relaxation des Coulomb'schen Feldes und strukturellen Relaxationen während der Ionsensprünge [344]. Unter Annahme einer Glasstruktur entsprechend des MODIFIED RANDOM NETWORK (Kap. 2.1.1) reduziert sich damit die Beantwortung der Fragestellung, ob der Mischalkaliefekt in ionenausgetauschten Gläsern existiert, auf die Möglichkeit zur strukturellen Spannungsrelaxation in der Umgebung der statistisch orientierten Kanäle aus ionisch gebundenen Netzwerkwandlern: Kann das SiO₂-Grundgerüst die durch den Größenunterschied der Ionen verursachten mechanischen Spannungen auch bei Temperaturen unterhalb T_g kompensieren und folglich den eindiffundierenden Kalium-Ionen eine strukturelle Umgebung ermöglichen, die ihrer Größe und chemischen Anforderung entspricht [120, 347-350]? Diesbezüglich wird gegenwärtig im überwiegenden Teil der wissenschaftlichen Literatur davon ausgegangen, dass die während des Kalium-Natrium-Ionenaustausches entstehenden mechanischen Spannungen lediglich zu einem kleinen Teil elastisch in der Glasstruktur gespeichert werden (Kap. 2.2.4) [8, 25, 140]. Demnach findet eine ausgeprägte strukturelle Spannungsrelaxation statt, womit der

²² Obwohl der Mischalkaliefekt eines der meiststudierten Phänomene in der wissenschaftlichen Literatur zum Thema Glas darstellt, existieren auch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch zahlreiche grundverschiedene Modellvorstellungen [103, 120, 340, 341]. Einen Überblick hierzu liefern u. a. Arbeiten von DAY [342] und INGRAM [341, 343].

Mischkalkaliefekt grundsätzlich auch in ionenausgetauschten Gläsern auftritt und die erste der oben genannten potenziellen Ursachen entfällt.

Die wissenschaftliche Literatur zur experimentellen Bestätigung des Mischkalkaliefektes in ionenausgetauschten Gläsern dokumentiert dagegen insgesamt ein zweigeteiltes Bild [120]. Neben der quantitativen Beschreibung und allgemeinen Akzeptanz beim Silber-Natrium-Ionenaustausch konnte ihn eine Reihe von Autoren auch beim K^+/Na^+ -Austausch beobachten [120, 351, 352]. So tauchten z. B. KOLITSCH und RICHTER [353] verschiedene Natriumalumosilicatgläser in eine mit Radiotracer markierte KNO_3 -Schmelze ein und ermittelten anschließend über das schrittweise Abätzen der Glasoberfläche mit wässriger Flusssäure sowie dem Ausmessen der Radioaktivität der Ätzlösung einen konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten. Zu prinzipiell konsistenten Ergebnissen gelangten weiterhin VARSHNEYA und MENCİK [952] sowie VARSHNEYA und MILBERG [953], die mehrere Natriumborosilicatgläser in Kaliumnitrat-Schmelzen eintauchten und mittels EDX eine nachträgliche Detektion der Kalium-Diffusionsprofile senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche durchführten. Dies zeigt, dass der Mischkalkaliefekt auch beim Kalium-Natrium-Ionenaustausch in einem Maße ausgeprägt sein kann, dass er sich mit Hilfe von EDX nachweisen lässt. Folglich trifft auch die zweite potenzielle Ursache für den im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachteten konzentrationsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten nicht zu.

SCHAEFFER und HEINZE [22] sowie TOMANDL und SCHAEFFER [355] konnten dagegen mit Experimenten zum Eintauchen von Kalknatronsilicatglas in eine KNO_3 -Schmelze und anschließender Atomabsorptionsspektroskopie keine Kalium-Diffusionsprofile detektieren, die einem konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten entsprächen. Darüber hinaus ergaben sich in Analogie zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit auch bei Studien von KARLSSON [356, 357] stets bessere Anpassungen an die Messwerte der Kalium-Konzentration senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche, wenn Formel 2-9 anstatt der BOLTZMANN-MATANO-Methode verwendet wurde. Auch hier kam ein handelsübliches Kalknatronsilicatglas zum Einsatz [356, 357].

Damit richtet sich die Ausprägung des Mischkalkaliefektes in ionenausgetauschten Gläsern und entsprechend auch dessen experimenteller Nachweis augenscheinlich vor allem nach der chemischen Zusammensetzung des Grundglases (Ursache 3). Der Argumentation des UNIFIED-SITE-RELAXATION-MODEL [345, 346] folgend, sollten den Kalium-Ionen damit beispielsweise in Natriumalumosilicatgläsern strukturelle Umgebungen zur Verfügung stehen, die ihrer Größe und chemischen Anforderungen besser entsprechen als in Kalknatronsilicatgläsern.

7.2 Der Diffusionskoeffizient als geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Abbildung 7.1 vergleicht die im Rahmen der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Kap. 4.2.3) ermittelten Diffusionskoeffizienten mit entsprechenden Literaturwerten für das Eintauchen von Kalknatronsilicatgläsern in KNO_3 -Schmelzen. Zwar ist dabei eine grundsätzliche Übereinstimmung festzustellen, es kommt jedoch trotz der sich weitgehend gleichenden Versuchsdurchführungen insbesondere bei den Literaturdaten zu einer relativ großen Streuung der Werte. Die Ursache

hierfür sollte vor allem im Bereich der leicht differierenden chemischen Zusammensetzungen der verschiedenen Kalknatronsilicatgläser liegen, da in den Studien zum Teil von den Autoren selbst im Labormaßstab hergestellte und zum Teil industriell produzierte Gläser Verwendung fanden. Ergebnisse von SINTON ET AL. [358], der 17 kommerzielle und 8 nachgeschmolzene Kalknatronsilicatgläser bei 450 °C in eine KNO₃-Schmelze eintauchte, können diese Argumentation insofern unterstreichen, dass sich dabei Diffusionskoeffizienten im Bereich von $1,1 \cdot 10^{-11}$ bis $3,8 \cdot 10^{-11}$ cm²/s ergaben.

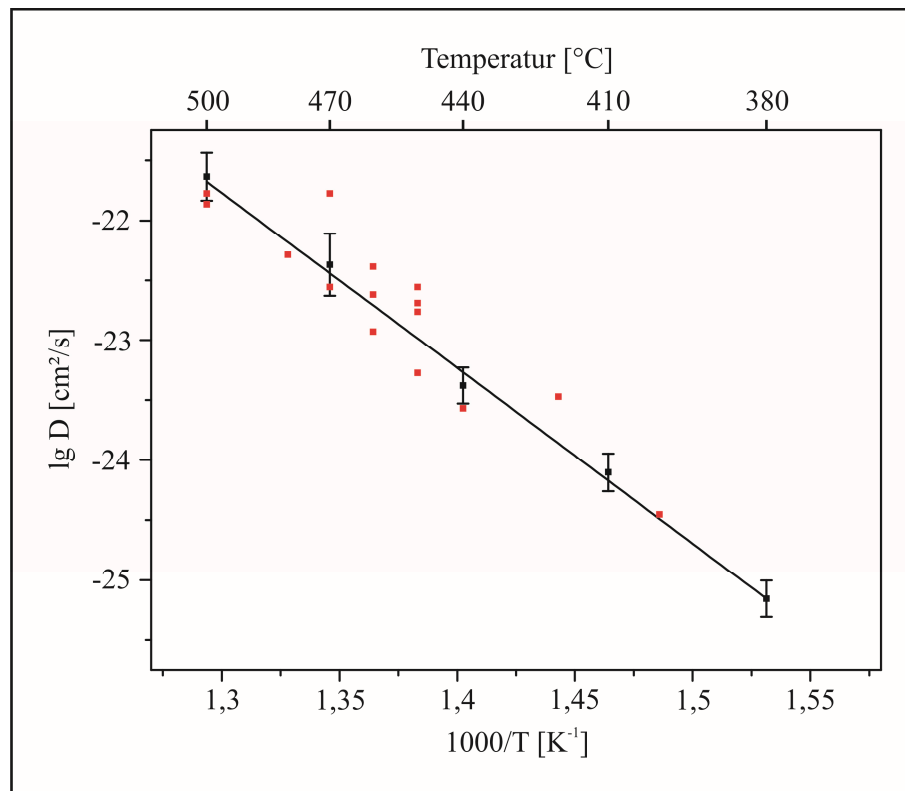


Abbildung 7.1: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten: Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab inkl. Ausgleichsgerade (schwarz) im Vergleich zu Literaturdaten für das Eintauchen eines Kalknatronsilicatglases in eine KNO₃-Schmelze (rot) aus Arbeiten von KARLSSON [356, 357], SHEN ET AL. [162] sowie MACRELLI und POLI [359].

Auch die Aktivierungsenergie für den Kalium-Natrium-Ionenaustausch mit der KNO₃-Schmelze (Kap. 2.3.4) lag mit 116 kJ/mol im Bereich der Literaturwerte: KARLSSON [357] gibt hierfür 111 kJ/mol mit einer Standardabweichung von 11 an, ANDERSON und STUART [276] 105 kJ/mol, KISTLER [249] 108 kJ/mol, SIL'VESTROVICH ET AL. [360] 125 kJ/mol, SHEN ET AL. [162] 145 kJ/mol sowie MACRELLI und POLI [359] 150 kJ/mol.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten von Proben, die per Sprühprozess hergestellt wurden (Kap. 4.2.6 und 6.3), wiesen im Vergleich zu den Versuchen zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Kap. 4.2.3) dagegen geringfügig niedrigere Werte (Tab. 4-9, Abb. 4.33) und damit auch eine leicht höhere Aktivierungsenergie von 122 kJ/mol auf. Hierfür kommen im Wesentlichen zwei potenzielle Ursachen in Frage:

- 1) Der Mechanismus des Ionenaustausches unterscheidet sich bei Eintauch- und Sprühprozess.
- 2) Die experimentelle Umsetzung beider Prozesse im Labormaßstab barg einen systematischen Fehler in sich.

Bei gleichem Grundglas und Temperaturmanagement stellt die Diffusion in der KNO_3 -Schmelze bzw. in der Schicht aus verschiedenen kaliumhaltigen Salzen den für den Mechanismus des Ionenaustausches wesentlichen Unterschied zwischen Eintauch- und Sprühprozess dar. So können beim Verfahren nach dem Stand der Technik (Kap. 3.1) die aus dem Glas austretenden Natrium-Ionen in der großvolumigen Salzschnmelze zu jedem Zeitpunkt schnell abtransportiert werden, womit an der direkten Glasoberfläche ständig ein starkes Überangebot an Kalium-Ionen herrscht. Erfolgt der K^+/Na^+ -Austausch dagegen mit einer vergleichsweise dünnen Schicht aus KCl und/oder K_2SO_4 bzw. KNO_3 , diffundieren die Kalium-Ionen je nach Schichtdicke und den molaren Anteilen von festen und flüssigen Salzen relativ langsam von der Glasoberfläche weg bzw. kommt es in der Salzschnmelze zu einer deutlich schnelleren und ausgeprägteren Anreicherung mit Natrium. Die Auswirkungen der daraus resultierenden – und im Vergleich zur KNO_3 -Schmelze niedrigeren – Kalium-Konzentration an der Glasoberfläche konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Versuchen zum Eintauchen des Glases in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen NaNO_3 -Gehalt nachempfunden werden (Kap. 5.3) [339]. Zwar führte dabei eine Erhöhung des Natriumnitrat-Anteils in der Salzschnmelze zu einer stetig verringerten Einlagerung von Kalium-Ionen in das Glasvolumen (Abb. 5.4), die jeweiligen Diffusionskoeffizienten befanden sich jedoch unabhängig von der Kalium-Konzentration an der Glasoberfläche alle im Bereich der Versuche zur Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Tab. 5-3) [339]. Auch die folgenden Ergebnisse konnten diese Erkenntnis weiter untermauern:

- Fand ausschließlich festes Kaliumchlorid als Ionenreservoir für den K^+/Na^+ -Austausch Verwendung, wurde trotz der vergleichsweise niedrigen Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche die gleiche Eindringtiefe der Kalium-Ionen erreicht wie bei Versuchen mit zusätzlicher flüssiger Komponente in der Salzschnmelze (Kap. 4.1.2).
- Die mannigfaltigen Proben des ersten Screenings (Kap. 4.2.6) zeigten bei gleichem Temperaturmanagement bezüglich der erzielten Eindringtiefe der Kalium-Ionen keinerlei signifikante Abweichungen untereinander (Abb. 4.32).
- Trotz deutlich voneinander abweichender Kalium-Konzentration an der Glasoberfläche (Tab. 6-1, Abb. 6.2) unterschieden sich die Eindringtiefen der Kalium-Ionen beim direkten Vergleich zwischen Eintauch- und Sprühprozess (Kap. 6) nur unwesentlich.

Zusätzlich konnte auch KOLITSCH ET AL. [361] durch das Eintauchen eines Natriumalumosilicatglases in verschiedene $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Mischsalzschnmelzen zeigen, dass der Diffusionskoeffizient im Glas keine Abhängigkeit von der Natrium-Konzentration in der Salzschnmelze aufweist. Somit entfällt ein differierender Ionenaustausch-Mechanismus als potenzielle Ursache für die beobachteten Unterschiede bezüglich der Diffusionskoeffizienten bei Eintauch- und Sprühprozess.

Mögliche Gründe für die ermittelten Differenzen sind folglich vornehmlich im Bereich systematischer Unterschiede in der experimentellen Umsetzung beider Prozesse zu suchen. Hierfür kommt vor allem der Umstand in Frage, dass die Temperaturbehandlungen der beiden Versuchsreihen aus sicherheitstechnischen Gründen nicht in denselben Öfen vorgenommen werden konnten (Kap. 4.1.1 und 4.2.3).

Die spezifische Größe des Ofenraums, die Anordnung der Heizelemente und die Wärmespeicherkapazität des Isoliermaterials ermöglichen somit Abweichungen hinsichtlich des Temperaturfeldes während der Wärmebehandlung und der Dauer des abschließenden Abkühlvorgangs, für den die Proben stets im Ofenraum verblieben (Kap. 4.1.1 und 4.2.3). Dies kann die geringfügig niedrigere Diffusionskoeffizienten und die leicht höhere Aktivierungsenergie beim Sprühprozess gegenüber dem Eintauchen des Glases in eine KNO_3 -Schmelze durchaus erklären.

Auf Grundlage der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente lässt sich damit schlussfolgern, dass sowohl beim Eintauch- als auch beim Sprühprozess die Diffusion im Glas den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Kalium-Natrium-Ionenaustausches darstellt. Da sich diese unabhängig von der Kalium-Konzentration an der Glasoberfläche lediglich nach der Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung richtet, kann mit beiden Prozessen bei gleichem Temperaturmanagement eine identische Eindringtiefe der Kalium-Ionen realisiert werden.

Die diesbezüglich vorhandene wissenschaftliche Literatur dokumentiert dagegen wiederum ein zweigeteiltes Bild. Auf der einen Seite beobachtete HE ET AL. [362] nach der Auftragung verschiedener KCl - KNO_3 -Mischungen auf ein Kalknatronsilicatglas eine Abhängigkeit zwischen der Salzzusammensetzung und der Eindringtiefe der Kalium-Ionen. Die sich folglich unterscheidenden Diffusionskoeffizienten im Glas legten den Schluss nahe, dass der Diffusions-Mechanismus beim Ionenaustausch zwischen Glas und festem Salz ein anderer sein muss als derjenige zwischen Glas und flüssigem Salz [362]. Mit Untersuchungen zum K^+/Na^+ -Austausch zwischen einem Kalknatronsilicatglas und einer reinen KCl -Schicht sowie einer KNO_3 -Schmelze konnte dies SIL'VESTROVICH ET AL. [360, 363] insofern bestätigen, als dass sich auch hier beim Ionenaustausch mit der Salzschnmelze deutlich höhere Diffusionskoeffizienten ergaben. Die dabei für den Ionenaustausch zwischen Glas und Kaliumchlorid angegebene Aktivierungsenergie von 115 kJ/mol lag jedoch im Bereich der Literaturwerte für das Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitrat-Schnmelze (siehe oben) [360, 363].

Demgegenüber stehen Ergebnisse von Karlsson [356, 357], der ebenfalls die Diffusion zwischen einem Kalknatronsilicatglas und verschiedenen Mischungen aus Kaliumnitrat und Kaliumchlorid sowie einer reinen KNO_3 -Schmelze untersuchte. Dabei zeigten sich bezüglich des Diffusionskoeffizienten der Kalium-Ionen im Glas keine signifikanten Unterschiede bei der Verwendung von unterschiedlichen Salzzusammensetzungen bzw. der Salzschnmelze [356, 357]. Zusätzlich lagen auch hier die Aktivierungsenergien mit 100 und 111 kJ/mol im Bereich der oben dargestellten Literaturwerte für das Verfahren nach dem Stand der Technik [356, 357]. Grundsätzlich weiter untermauern kann dies die Auslegeschrift DE000001596947B2 [294], die ein Verfahren zur Aufbringung einer KCl -Schicht auf die Oberfläche verschiedener silicatischer Gläser und „einen mit der Schnmelzbadtechnik vergleichbaren Ionenaustausch“ beschreibt.

7.3 Die Abhängigkeit der Festigkeitssteigerung vom Profil der mechanischen Spannungen

Die durch das Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitratschmelze erzielten Biegefestigkeiten (Kap. 4.2.3, Abb. 4.14) zeigten ein weit ausgedehntes Maximum im Bereich niedriger Temperaturen ($< 410\text{ }^{\circ}\text{C}$) und einer hohen Dauer des Ionenaustausches ($> 32\text{ h}$). Kam es dagegen zu einer Erhöhung der Temperatur oder Verkürzung der Eintauchzeit, fiel der Grad der Festigkeitssteigerung gegenüber dem Grundglas stetig ab. Nach gegenwärtigen Erkenntnisstand wurden derart systematische Untersuchungen eines so großen Temperatur-Zeit-Bereiches in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben. Stattdessen lassen sich bei verschiedenen Autoren lediglich Festigkeitswerte einzelner Temperatur-Zeit-Kombinationen bzw. von Zeitreihen bei bestimmten Temperaturen finden. So erhielt VARSHNEYA [21] mit dem 16stündigen Eintauchen eines Kalknatronsilicatglases in eine KNO_3 -Schmelze bei $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Biegefestigkeit von 450 MPa . KOBAYASHI und SATO [364] führten dagegen mehrere Versuche bei 400 und $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch, die den im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Verlauf der Biegefestigkeiten in diesem Temperatur-Zeit-Bereich grundsätzlich bestätigen:

- Bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ stiegen die Werte zwischen 8 und 24 h zunächst stetig an und fielen bei einer weiteren Erhöhung der Eintauchzeit wieder leicht ab [364].
- Auch bei einer Temperatur von $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließ sich im Bereich von 24 h ein Maximum der Biegefestigkeit detektieren, das jedoch gegenüber der $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Reihe schwächer ausgeprägt und zu niedrigeren Werten hin verschoben war [364].

Demgegenüber stehen die in der Literatur angegebenen Beträge für die Biegefestigkeiten, die sowohl bei VARSHNEYA [21] als auch bei KOBAYASHI und SATO [364] alle um den Faktor $1,5$ bis 2 niedriger liegen als die eigens ermittelten Werte bei gleichem Temperaturmanagement. Unterstreichen können dies Literaturangaben bezüglich der maximalen Biegefestigkeit, die sich mit dem Eintauchen eines Kalknatronsilicatglases in eine KNO_3 -Schmelze realisieren lässt. Zwar berichtete KISTLER [249] hierzu mit rund 900 MPa von einem Wert, der den ermittelten 930 MPa (Anhang A1) nahekommt – das Glas wurde dafür allerdings bei 350 anstatt $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingetaucht, was den Einfluss der strukturellen Spannungsrelaxation deutlich herabsetzt und somit den Aufbau größerer mechanischer Spannungen ermöglicht (Kap. 2.2.4). Andere Autoren gehen dagegen lediglich von 500 bis 600 MPa aus (Faktor $1,6$ bis $1,9$) [140, 274].

Die sich damit bereits abzeichnende Systematik der Abweichungen zwischen den in der vorliegenden Arbeit beobachteten Biegefestigkeiten und den entsprechenden Literaturangaben wird zusätzlich durch zwei weitere Aspekte gestützt: Zum einen lag auch zwischen dem gemessenen Festigkeitswert des unbehandelten Grundglases (180 MPa , Kap. 4.2.3) und den entsprechenden Literaturangaben von ABRAMS und GREEN [365] (102 MPa), KOBAYASHI und SATO [364] (103 MPa) und KARLSSON [357] (124 MPa) ein Faktor von $1,5$ bis $1,8$. Zum anderen wiesen die mit der Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab erreichten Festigkeitssteigerungen gegenüber dem unbehandelten Grundglas Werte von 3 bis 5 auf, was wiederum weitestgehend denjenigen Angaben entspricht, die KARLSSON ET AL. [6] auf Basis der Daten von KISTLER [249], HILL und DONALD [366] sowie CONOLLY ET AL. [367] angibt (3 bis 4).

Als potenzielle Ursachen derart systematischer Differenzen kommen neben einer ungleichen Oberflächengüte von kommerziellen und nachgeschmolzenen Kalknatronsilicatgläsern vor allem unterschiedliche Vorgehensweisen zur Ermittlung der Messwerte in Betracht. Zwar machen die genannten Autoren keine expliziten Angaben zu den jeweils verwendeten Charakterisierungsmethoden, bei einer fehlenden Erwähnung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die hierfür übliche Drei- oder Vierpunktbiegung (Kap. 2.3.1) zum Einsatz kam. Da auf diese Weise in erster Linie die mechanische Beschaffenheit der Probenkanten und damit letztendlich die Güte der maschinellen Probenherstellung geprüft wird, ergeben sich gegenüber der Anwendung des Doppelringversuches grundsätzlich niedrigere Biegefestigkeiten [24, 171]. Weil ferner mit quadratischen Proben einer Kantenlänge von 66 mm („kleiner Doppelringversuch“, Kap. 4.1.1) gearbeitet wurde, verstärkt sich die Differenz weiter (Kap. 2.3.1).

Die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Maximalwerte der mechanischen Spannungen (Abb. 4.18) zeigte zwei grundlegende Anomalien zur beschriebenen Verteilung der Biegefestigkeiten (Abb. 4.14). Wurde einerseits die Eintauchzeit konstant gehalten und die Temperatur erhöht, sanken die Werte ab. Kam es andererseits im Bereich bis rund 450 °C zu einer Steigerung der Dauer des Ionenaustausches bei gleichbleibender Temperatur, nahmen beide Zielgrößen zu. Darüber hinaus bestanden jedoch auch zwei konstitutive Unterschiede zwischen beiden Temperatur-Zeit-Verteilungen:

- Die Maximalwerte der mechanischen Spannungen bildeten auch im Bereich über 450 °C bei einem Anstieg der Wärmebehandlungsdauer und jeweils unveränderter Temperatur ein Maximum aus, während die Biegefestigkeiten bei entsprechender Veränderung des Temperaturmanagements stetig abfielen.
- Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unter 450 °C schwanden die Maximalwerte der mechanischen Spannungen bei Eintauchzeiten von über 24 h – das Maximum der Biegefestigkeiten stellte sich hier dagegen erst ab Überschreitung dieser Ionenaustauschdauer ein.

Insbesondere der letzte Aspekt verdeutlicht, dass sich eine hohe Festigkeitssteigerung mit dem Prozess des chemischen Vorspannens nicht allein über die Erzeugung großer mechanischer Spannungen realisieren lässt. Vielmehr müssen diese zunächst eine bestimmte Ausdehnung senkrecht zur Glasoberfläche erreichen, sodass sich die Spitzen der tiefsten Oberflächenanrisse nicht im Bereich der Zugspannungen am Ende der ionenausgetauschten Schicht befinden (Kap. 2.2.4) [15]. Da NORDBERG und MOCHÉL [4] auf Grundlage eines starken mechanischen Abriebes mit Siliciumcarbid Risstiefen im Bereich von 10 bis 20 µm beobachtete und die Eindringtiefe der mechanischen Spannungen in den Versuchen zur vorliegenden Arbeit stets wenige Mikrometer unter derjenigen der Kalium-Ionen lagen (Kap. 4.2.3, 4.2.6 und 6.3)²³, gilt eine Mindesteindringtiefe der Kalium-Ionen von rund 30 µm als ein erster Anhaltspunkt für eine effektive Verfestigung [9, 154]. Entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Diffusion (Kap. 2.2.1) ist dafür bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen die beobachtete hohe Dauer des Ionenaustausches notwendig [152].

²³ Arbeiten von KRESKI ET AL. [1004], SANE und COOPER [137] sowie MACRELLI und POLI [359] können dies grundlegend bestätigen. Die wenigen und geringfügigen Abweichungen von diesem Verhalten sind vor allem auf Fehler bei der visuellen Festlegung der Probenkante im Falle der Bestimmung der Eindringtiefe der mechanischen Spannungen (Kap. 2.3.3) zurückzuführen.

Entgegen dieses Referenzwertes zeigte die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Biegefestigkeiten (Abb. 4.14) ihr Maximum schon ab rund 12 bis 15 μm Eindringtiefe der Kalium-Ionen (Abb. 4.16). Dementsprechend muss die Oberfläche des verwendeten Flachglases zum Zeitpunkt der Experimente deutlich niedrigere Risstiefen aufgewiesen haben als von NORDBERG und MOCHEL [4] detektiert. Da sich der Oberflächenzustand eines glasigen Werkstückes jedoch durch mechanische Beanspruchung während der normalen Handhabung ständig weiter verschlechtert (Kap. 2.1.2), kann diese Diskrepanz lediglich als Momentaufnahme gewertet werden [21].

Dies veranschaulicht, dass eine Prozessentwicklung im Bereich des chemischen Vorspannens nicht ausschließlich auf Ergebnissen von Festigkeitsmessungen basieren darf, denn diese vereinigen mannigfaltige Einflüsse [154]:

- den Maximalwert und die Eindringtiefe der mechanischen Spannungen,
- den probenspezifischen Oberflächenzustand (Ausdehnung der tiefsten Anrisse senkrecht zur Oberfläche) sowie
- die Art der Charakterisierungsmethode (Drei- oder Vierpunktbiegung, Doppelringversuch).

Stattdessen sollten vor allem die Verteilung der Kalium-Ionen senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche und das zugehörige Profil der mechanischen Spannungen detektiert und für Entscheidungen bezüglich weiterer Optimierungsschritte genutzt werden.

7.4 Der Einfluss der Spannungsrelaxation

Die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Maximalwerte der mechanischen Spannungen (Abb. 4.18) wies im Wesentlichen vier verschiedene grundlegende Tendenzen auf:

- 1) Das Spannungsmaximum wird erst nach einer gewissen Eintauchzeit erreicht, die sich mit steigender Temperatur verkürzt.
- 2) Nach der Ausbildung eines Maximums fallen die mechanischen Spannungen bei einer weiteren Erhöhung der Eintauchzeit wieder ab.
- 3) Je höher die Prozesstemperatur, desto niedrigere mechanische Spannungen werden maximal erreicht und desto schneller und deutlicher fallen diese bei einer weiteren Steigerung der Ionenaustauschdauer wieder ab.
- 4) Sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei langen Eintauchzeiten befindet sich das Maximum der mechanischen Spannungen deutlich unterhalb der ionenausgetauschten Oberfläche.

Die im Folgenden angestrebte Diskussion in Bezug auf den Einfluss der Spannungsrelaxation bei diesen Beobachtungen muss sich hierbei leider weitestgehend auf den Vergleich mit dem Stand der wissenschaftlichen Literatur und der Erörterung eventueller Unterschiede beschränken. Die Gründe hierfür liegen vor allem in dem Umstand, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Modellierung des ionenaustauschbedingten Spannungsaufbaus und der gleichzeitig ablaufenden Spannungsrelaxation nur ansatzweise und mit signifikanten Abweichungen gegenüber experimentell bestimmten Werten erfolgen kann (Kap. 2.2.4) [21].

1) Das Spannungsmaximum wird erst nach einer gewissen Eintauchzeit erreicht, die sich mit steigender Temperatur verkürzt

Die wissenschaftliche Literatur zur zeitabhängigen Ausprägung des Maximalwertes der mechanischen Spannungen beim Eintauchen eines Kalknatronsilicatglases in eine KNO_3 -Schmelze dokumentiert insgesamt ein zweigeteiltes Bild. Auf der einen Seite beobachteten CONNOLLY [116] und SANE und COOPER [137] die größten Spannungswerte innerhalb der verschiedenen Temperaturreihen (400 – 450 °C bzw. 385 – 490 °C) stets bei den jeweils kürzesten Wärmebehandlungsdauern. Auf der anderen Seite können Publikationen von KOBAYASHI und SATO [364] sowie TYAGI und VARSHNEYA [132] als grundsätzliche Bestätigung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dienen. So dokumentierten KOBAYASHI und SATO [364] bei 400 °C stetig ansteigende Werte bis zu einer 24stündigen Eintauchzeit, bei 420 °C einen Anstieg bis 16 h sowie bei 440 und 460 °C einen kontinuierlichen Abfall ab 8 h. Dies verifiziert die eigens durchgeführten Messungen insofern, dass auch hier bei 400 °C die Maximalwerte der mechanischen Spannungen im Bereich zwischen 8 und 24 h ununterbrochen zunahmen, bei 420 °C ein Maximum ausbildeten und schließlich bei 460 °C leicht abfielen (Abb. 4.18). Darüber hinaus zeigten TYAGI und VARSHNEYA [132], die auf einem Heiztisch im Strahlengang eines Polarisationsmikroskops Glasplättchen in eine Kaliumnitrat-Schmelze eintauchten, dass im Verlauf der achtstündigen Temperaturbehandlung die Druckspannungen an der Glasoberfläche permanent zunahmen.

Dies wirft zweifellos die Fragestellung auf, warum einige Autoren bereits bei einer vergleichsweise kurzen Dauer des Ionenaustausches die maximalen Spannungen detektierten, andere dagegen bei Erhöhung der Eintauchzeit die zeitabhängige Ausbildung eines Spannungsmaximums beobachteten. Eine dafür durchaus in Betracht kommende unterschiedliche Vorgehensweise zur Ermittlung der Messwerte kann allerdings nicht fundiert diskutiert werden, da zwar alle Autoren die Methode der klassischen Spannungsoptik nutzten, die experimentelle Quantifizierung des Gangunterschiedes (Kap. 2.3.3) jedoch nicht näher beschrieben.

2) Nach der Ausbildung eines Maximums fallen die mechanischen Spannungen bei einer weiteren Erhöhung der Eintauchzeit wieder ab

Diese grundlegende Tendenz der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Maximalwerte der mechanischen Spannungen kann die Bedeutung der Spannungsrelaxation für den Prozess des chemischen Vorspannens auf eine sehr einfache Weise veranschaulichen. Hierzu konforme Ergebnisse erhielten bereits BURGRAAF [139], SANE und COOPER [137], CONNOLLY [116] sowie MALLICK [368].

3) Je höher die Prozesstemperatur, desto niedrigere mechanische Spannungen werden maximal erreicht und desto schneller und deutlicher fallen diese bei einer weiteren Steigerung der Ionenaustauschdauer wieder ab

Eine vergleichsweise schnelle Spannungsrelaxation bei hohen Temperaturen als Ursache für niedrigere Maximalwerte der mechanischen Spannungen dokumentierten bereits zahlreiche Autoren [6, 24, 137, 359, 368]. Darüber hinaus beobachtete BARTHOLOMEW und GARFINKEL [101] bei einer Temperatur-

steigerung die Senkung der zur Ausprägung des Spannungsmaximums notwendigen Eintauchzeit. Bei- des kann die weitgehend anerkannte Auffassung einer starken Temperaturabhängigkeit der Mechanis- men zur Spannungsrelaxation grundsätzlich bestätigen (Kap. 2.3.3) [103].

4) Sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei langen Eintauchzeiten befindet sich das Maximum der mechanischen Spannungen deutlich unterhalb der ionenausgetauschten Oberfläche

Analog zu Punkt 1 dokumentiert auch die wissenschaftliche Literatur zur Lage des Spannungsmaxi- mums gegenüber der ionenausgetauschten Glasoberfläche ein prinzipiell zweigeteiltes Bild, welches diesmal jedoch eine deutliche Tendenz aufweist. Den Ergebnissen von SCHAEFFER und HEINZE [22], die mit dem Eintauchen eines Kalknatronsilicatglases in eine KNO_3 -Schmelze im gesamten Temperatur- Zeit-Bereich (400 – 480 °C, 4 – 64 h) einen Höchstwert der mechanischen Spannungen an der direkten Oberfläche erhielten, stehen dabei Beobachtungen einer ganzen Reihe von Autoren gegenüber:

- CONNOLLY [116] konnte sowohl bei 400 als auch bei 450 °C mit steigender Eintauchdauer eine Verlagerung des Spannungsmaximums in das Volumen des Glases detektieren, wobei dieser Effekt bei hoher Temperatur zum einen deutlicher ausgeprägt war und zum anderen bereits bei niedrigeren Zeiten ablief.
- Die Bestimmung der mechanischen Spannungen senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche führte in einer Arbeit von SANE und COOPER [137] zu Maximalwerten, die bei 400 °C und 4 h noch direkt an der Oberfläche lagen, sich jedoch bei Temperatur- und Zeiterhöhung bis zu 18 μm (450 °C, 24 h) ins Glasvolumen verlagerten.
- Auch SHEN und GREEN [136] konnten nach dem Eintauchen eines Kalknatronsilicatglases in eine KNO_3 -Schmelze bei 450 °C Höchstwerte der mechanischen Spannungen beobachten, die nach 1 h 1,5 μm und nach 48 h 15 μm unter der Glasoberfläche lagen.
- Weiterhin dokumentierten OHTA [369], KOBAYASHI und SATO [364] sowie SHAISHA [370] grundsätzlich analoge Beobachtungen.

Als Grund für die Lage des Spannungsmaximums im Glasvolumen wird dabei von den verschiedenen Autoren vor allem die Erleichterung von strukturellen Relaxationen an der direkten ionenausgetauschten Oberfläche angeführt (Kap. 2.2.4) [24].

Somit verdeutlichen alle vier grundlegenden Tendenzen der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Maxi- malwerte der mechanischen Spannungen (Abb. 4.18) die zentrale Bedeutung der Spannungsrelaxation für das chemische Vorspannen (Kap. 2.2.4) [23, 136, 137]. Da diese trotz der zum Teil weit unterhalb des Glastransformationsbereiches liegenden Prozesstemperaturen bereits während des Ionenaustausches abläuft, steht sie in unmittelbarer Konkurrenz zum Spannungsaufbau und bedingt auf diese Weise die Ausbildung eines temperatur- und zeitabhängigen Spannungsmaximums [22, 139, 152]. Dementspre- chend basiert der letztendliche Grad der Verfestigung des Glases und damit die Effektivität des chemi- schen Vorspannes neben der Kalium-Konzentration im Glas vor allem auf der Kombination aus Tem- peratur und Dauer der Wärmebehandlung. Nur Letzteres entscheidet darüber, in welchem Maß struktu- relle Relaxationen den Größenunterschied der eindiffundierenden Kalium-Ionen kompensieren können.

Hinsichtlich eines optimalen Temperaturmanagements wird somit immer ein Kompromiss zwischen Zeit und Temperatur notwendig, der sich im Wesentlichen nach anwendungsspezifischen Fragestellungen richtet: Spielt im angestrebten Einsatzgebiet des verfestigten Glases ein möglichst hoher Spannungswert die entscheidende Rolle oder bedingt die Tiefe der auf der Glasoberfläche zu erwartenden Anrisse eine breite Ausdehnung des verspannten Volumenbereiches senkrecht zur ionenausgetauschten Oberfläche [24]?

7.5 Die Bedeutung des flüssigen Kaliumnitrats für die Effektivität des chemischen Vorspannens

Grundsätzlich kommt es bei den üblichen Prozesstemperaturen des chemischen Vorspannens unterhalb T_g zwischen der Glasoberfläche und einer aufgetragenen Schicht aus festen kaliumhaltigen Salzen wie KCl oder K_2SO_4 zu einem Kalium-Natrium-Ionenaustausch merklichen Umfangs. Neben den Ergebnissen in Kapitel 4.1.2 konnten dies auch SIL'VESTROVICH ET AL. [363] zeigen, die die Oberfläche eines Kalknatronsilicatglases mit reinem KCl beschichteten und anschließend temperaturbehandelten. Zusätzlich zu einer Steigerung der Biegefestigkeit um den Faktor 1,5 ergab sich dabei ein typisches Kalium-Diffusionsprofil im Glas sowie ein wesentlicher Anteil an Natriumchlorid in der Salzschrift [6].

Dass sich die Nutzung einer weiteren flüssigen Komponente positiv auf den Kalium-Natrium-Ionenaustausch zwischen Glasoberfläche und anhaftender Salzschrift auswirkt, beweisen sowohl die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.2 (Abb. 4.8) als auch diejenigen im Rahmen der Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Kap. 5.3). In beiden Fällen führte der Einsatz von Kaliumnitrat zu einer Erhöhung der Kalium-Konzentration an und unter der ionenausgetauschten Oberfläche, was bei ansonsten konstanten Prozessparametern zu einem Anstieg des Maximalwertes der mechanischen Spannungen führte (Kap. 5.3). Die damit aufgezeigte Bedeutung der flüssigen Komponente für die Effektivität des chemischen Vorspannens lässt sich hierbei vermutlich auf zwei prinzipielle Aspekte zurückführen. Zum einen berühren sich Salz und Glas bei der ausschließlichen Verwendung fester Salzpartikel an nur wenigen Auflagepunkten (Abb. 3.5), was den K^+/Na^+ -Austausch auf einen Bruchteil der Oberfläche beider Medien beschränkt und ihn in seiner Gesamtheit gesehen entsprechend verlangsamt (Kap. 3.3.2). Folglich kann eine vollständige Benetzung der Glasoberfläche mit flüssigem KNO_3 die Kontaktfläche und damit die Austauschrate zwischen Salz und Glasoberfläche maximieren (Kap. 3.3.3). Zum anderen ist die Diffusionsrate der aus dem Glas austretenden Natrium-Ionen in einer Kaliumnitrat-Schmelze naturgemäß deutlich höher als diejenige in einem KCl-Kristall, was die Konzentration an der direkten Glasoberfläche mindert (Kap. 3.3.3) [6, 362]. Wie durch Experimente zum Eintauchen des Glases in Salzschriften mit unterschiedlichen KNO_3 - $NaNO_3$ -Anteilen (Kap. 5.3) gezeigt werden konnte, hat dies einen deutlich positiven Effekt bezüglich der Quantität des Kalium-Natrium-Ionenaustausches [339].

Der optimale Anteil an Flüssigphase in der Salzschrift richtet sich dabei nach dem Bedeckungsgrad der Glasoberfläche mit festen Salzpartikeln (Kap. 5.3). Kommt lediglich eine geringe Schichtdicke zum Einsatz, entstehen bei einem hohen KNO_3 -Anteil vergleichsweise große Abstände zwischen den festen KCl-Partikeln, womit sich in den entsprechenden Zwischenräumen analog zur ausschließlichen Auftragung einer Flüssigphase ein sehr dünner KNO_3 -Film ausbildet (Kap. 3.3.1, Abb. 7.2). Damit steht in

diesen Bereichen der Glasoberfläche wiederum nur ein sehr begrenztes Reservoir für den Kalium-Natrium-Ionenaustausch zur Verfügung. Folglich dürfen die festen Bestandteile der Salzschrift nicht nur als vereinzelte Möglichkeit zur Aufnahme der aus dem Glas austretenden Natrium-Ionen fungieren, sondern sie müssen durch eine gleichmäßige und enge Verteilung auf der Glasoberfläche auch die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms erhöhen (Abb. 7.2). In der Detailstudie zur Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke zeigte sich diesbezüglich bei geringen Schichtdicken ein eng begrenztes Optimum im Bereich von 8 bis 17 mol% KNO_3 -Anteil (Abb. 5.7 und Abb. 5.8), was sich mit einem Bedeckungsgrad von rund 70 bis 80% korrelieren ließ (Abb. 5.5). Wurde die Dicke der aufgetragenen Salzschrift dagegen schrittweise erhöht, erwies sich ein immer breiter werdender Bereich an Flüssiganteil als geeignet (Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Da sich hierbei auch die Spanne eines hohen Bedeckungsgrades stark verbreiterte (Abb. 5.5), kann davon ausgegangen werden, dass bei einer vergleichsweise dicken Salzschrift selbst bei hohem KNO_3 -Anteil stets genügend feste KCl-Partikel vorhanden sind, um auf der direkten Glasoberfläche ein optimales Verhältnis zwischen Fest- und Flüssigphase zu gewährleisten. Das darüber hinaus vorhandene und damit überschüssige Kaliumnitrat fließt entsprechend von den vertikal angeordneten Gläsern herunter.

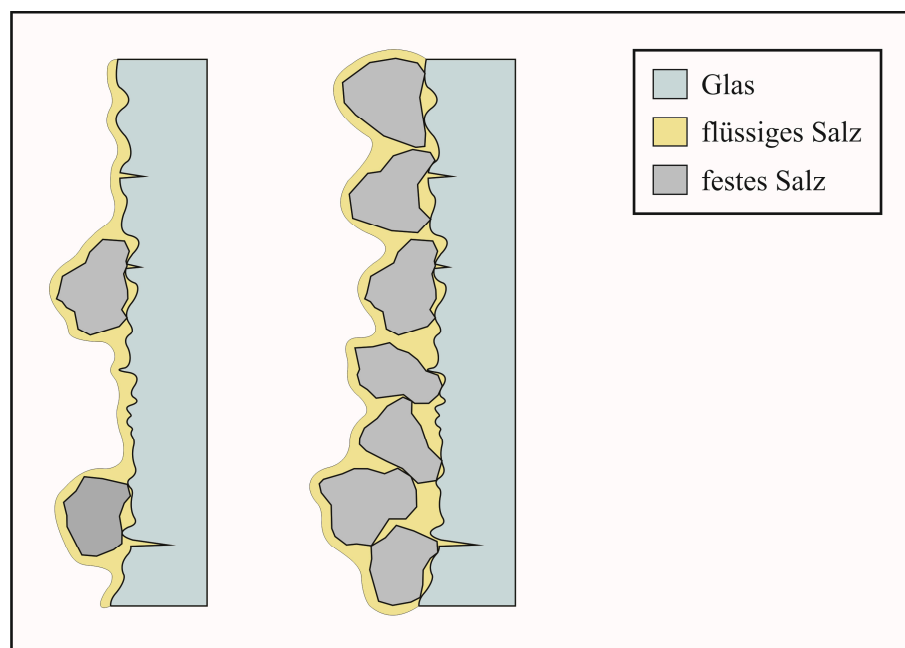


Abbildung 7.2: Kontaktierung der Glasoberfläche mit Salzschriften geringer Schichtdicke und unterschiedlichen Anteilen an festen und flüssigen Komponenten.

7.6 Die Ursache der vergleichsweise geringen Festigkeitssteigerung bei Anwendung des Sprühprozesses

Der direkte Vergleich zwischen Eintauch- und Sprühprozess ergab für die bis hierhin entwickelte kontinuierliche Alternative zum Stand der Technik einen charakteristischen Wert der WEIBULL-Verteilung, der lediglich um den Faktor 1,3 höher als derjenige des Grundglases lag (Kap. 6.3). Der erzielte Grad der Festigkeitssteigerung war damit nur rund halb so groß wie der entsprechende Wert des Eintauchprozesses (Abb. 6.1), was sich auch in den Quantitäten der Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche widerspiegelte (Tab. 6-1). Da sich Letztere bei ansonsten konstanten Prozessparametern zusätzlich mit dem Maximalwert der mechanischen Spannungen korrelieren ließ (Kap. 5.3), liegt die Ursache für die vergleichsweise geringe Festigkeitssteigerung bei der Anwendung des Sprühprozesses in der niedrigen Dicke der Salzschrift und dem daraus folgenden sehr begrenzten Ionenreservoir für den K^+/Na^+ -Austausch. Somit wird verhältnismäßig schnell ein kritischer Anteil an Natrium-Ionen in der Salzschrift erreicht, welcher den Kalium-Natrium-Ionenaustausch mit der Glasoberfläche eindämmt.

Diese Begründung lässt sich zum einen mit mannigfaltigen Ergebnissen der bisherigen Lösungssuche (Kap. 4 – 6) untermauern:

- Eine Erhöhung der Schichtdicke ging im Rahmen des ersten Screenings für den Sprühprozess (Kap. 4.2.6) stets mit einem Anstieg der Zielgrößen Biegefestigkeit und Maximalwert der mechanischen Spannungen einher.
- Im Zuge der Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Kap. 5.3) resultierte eine höhere Dicke der aufgetragenen Salzschrift in steigenden Werten des Kaliumgehaltes an der Glasoberfläche und des Maximalwertes der mechanischen Spannungen.
- Die durch das Eintauchen des Glases in Salzschriften mit unterschiedlichen KNO_3 - $NaNO_3$ -Anteilen (Kap. 5.3) nachempfundenen Veränderungen bezüglich der Natrium-Konzentration in der Flüssigphase der aufgespritzten Salzschrift zeigten bei der Substitution von Kaliumnitrat gegen Natriumnitrat einen stetigen Abfall der Kalium-Konzentration auf der Glasoberfläche [339].

Zum anderen folgt die Argumentation neben den Ausführungen in Kapitel 3.2.1 auch den Beobachtungen einer Reihe von Autoren:

- FRISCHAT [103] geht davon aus, dass bereits geringfügige Natrium-Anreicherungen das Gleichgewicht zwischen Schmelze und Glas stören und so den Ionenaustausch hemmen, sollte die KNO_3 -Schmelze nicht im Überfluss vorhanden sein.
- MOISEEV ET AL. [371] zeigten, dass beim K^+/Na^+ -Austausch zwischen einem Natriumalumosilicatglas und einer KNO_3 -Lösung auf Wasserbasis eine starke Abhängigkeit zwischen der Konzentration der Lösung und der Menge der ins Glas diffundierten Kalium-Ionen besteht.
- SGLAVO [203] tauchte ein Kalknatronsilicatglas in unterschiedlich oft benutzte Kaliumnitrat-Schmelzen ein und konnte dabei mit fallendem Reinheitsgrad eine stark sinkende Kalium-Konzentration an der Glasoberfläche feststellen.

- KOLITSCH ET AL. [361], SIL'VESTROVICH ET AL. [360] sowie VARNER und LANG-EGELKRAUT [372] korrelierten den Grad des Kalium-Natrium-Ionenaustausches mit dem Betrag der in der Oberfläche wirksamen Druckspannungen sowie der Festigkeitssteigerung.

Demnach stellt die vergleichsweise schnelle Natrium-Anreicherung im Salzfilm die Ursache bzw. zumindest einen entscheidenden Aspekt dafür dar, dass sich mit dem Sprühprozess deutlich geringere Festigkeitssteigerungen erreichen lassen als mit dem Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitrat-Schmelze.

Darüber hinaus wird wahrscheinlich auch die Anreicherung weiterer Ionen begünstigt, die während des Ionenaustausches aus der Glasoberfläche austreten und bereits in sehr geringen Konzentrationen temperatur- und konzentrationsabhängige Diffusionsbarrieren aufbauen (Kap. 3.2.1) [258-260]. Hierbei sollte neben Cd^{2+} , Pb^{2+} und Sr^{2+} vor allem das Erdalkaliion Ca^{2+} eine entscheidende Rolle spielen (Kap. 3.2.1) [16, 257, 260-266].

Kapitel 8

Zusammenfassung

Das chemische Vorspannen von Glas unterhalb des Transformationsbereiches wird nach dem gegenwärtigen Stand der Technik im industriellen Maßstab über ein mehrstündiges Eintauchen in eine Kaliumnitratschmelze realisiert. Die sich daraus ergebende technologische Limitierung lässt sich neben der Nutzung einer großvolumigen Salzschnmelze für viele Eintauchvorgänge vor allem auf die diskontinuierliche Prozessführung zurückführen. Entsprechend kann der für zahlreiche Anwendungen notwendige Verfestigungsvorgang trotz der in modernen Anlagen zum Einsatz kommenden umfangreichen Automatisierungstechnik nur unzulänglich in die in aller Regel stetig fortlaufende Glasproduktion integriert werden. Aus diesem Grund bestand die Zielstellung der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses zum chemischen Vorspannen dünner Gläser, der für jeden Ionenaustauschprozess eine neue Salzquelle nutzt.

Aus der Vielfalt der dafür infrage kommenden Lösungsvarianten wurde zunächst ein erstes grundlegendes Prozesskonzept erarbeitet, das die Beschichtung der Glasoberfläche mit einem kaliumhaltigen Salz in Verbindung mit einer anschließenden Wärmebehandlung in einem Tunnelofen vorsah. Die hierbei im Mittelpunkt stehende Auswahl einer geeigneten chemischen Zusammensetzung der Beschichtung richtete sich neben einer vollständigen und homogen verteilten Kontaktierung der Glasoberfläche vor allem nach dem Aspekt, dass ein Herunterlaufen von Salz während der Wärmebehandlung zu verhindern war. Diesbezügliche theoretische Überlegungen führten zu einer binären oder ternären Mischung aus KNO_3 , KCl und/oder K_2SO_4 . Hierbei sollte einerseits das Kaliumnitrat für einen schnellen und gleichmäßigen Ionenaustausch zwischen Glas und Salz sorgen, da es bei den für das chemische Vorspannen üblichen Temperaturen als Schmelze vorliegt. Andererseits beabsichtigte die Nutzung der beiden festen Salze Kaliumchlorid und -sulfat die Übernahme der Funktion des aktiv am Ionenaustausch beteiligten Bindemittels. Die festen Salzpartikel sollten folglich die Kaliumnitratschmelze nicht nur auf den vertikal angeordneten Gläsern fixieren, sondern auch selbst am Ionenaustausch und damit am Verfestigungsprozess teilnehmen.

Die für die Prozessentwicklung notwendige experimentelle Verifizierung dieser grundlegenden theoretischen Annahmen führte zu einer Bestätigung der Überlegungen:

- Bei der Beschichtung mit reinem KCl , das bei den Temperaturen des Ionenaustausches fest bleibt, bildete sich kein homogener Salzfilm auf der Glasoberfläche aus.
- Zwischen einer Schicht aus Kaliumchlorid und Glas kam es bei einer für das chemische Vorspannen üblichen Temperatur zu einem Kalium-Natrium-Ionenaustausch merklichen Umfangs.
- Während des Ionenaustausches wurde das feste Salz nicht flüssig.
- Die Nutzung einer zusätzlichen flüssigen Komponente in Form von KNO_3 wirkte sich positiv auf den Kalium-Natrium-Ionenaustausch aus.
- Auch bei der Verwendung von flüssigem Salz änderte das feste Salz seinen Aggregatzustand nicht und kann entsprechend als Binder fungieren.

Somit konnte das ausgearbeitete Prozesskonzept auf seine Eignung für die angestrebte verfahrenstechnische Entwicklung getestet werden. Hierfür kam es zur Durchführung der folgenden Teilstudien:

- die Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab,
- ein erstes Screening zur Überprüfung, welche Faktoren einen entscheidenden Einfluss auf die im Glas realisierten Eigenschaftskombinationen haben und welche lediglich eine untergeordnete Rolle spielen,
- die darauf aufbauende Optimierung der Faktoren Salzzusammensetzung und Schichtdicke sowie
- ein direkter Vergleich zwischen dem Stand der Technik und der bis hierhin entwickelten kontinuierlichen Alternative dazu.

Die dabei gewonnenen Ergebnisse führten im Wesentlichen zu sechs zentralen Erkenntnissen.

Erstens zeigt der Interdiffusionskoeffizient des Kalium-Natrium-Ionenaustausches keine Konzentrations- und damit Ortsabhängigkeit – weder wenn das Glas in eine Kaliumnitrat-Schmelze eingetaucht noch wenn es mit einer Salzsicht aus KCl und/oder K_2SO_4 sowie KNO_3 beschichtet wird. Die Existenz eines Mischalkaliefektes in ionenausgetauschten Gläsern konnte damit zumindest bei dem untersuchten K^+/Na^+ -Austausch an einem Kalknatronsilicatglas in Kombination mit der Analyse per EDX nicht nachgewiesen werden. Schlussfolgernd bestimmt vor allem die chemische Zusammensetzung des Grundglases die Ausprägung des Mischalkaliefektes in ionenausgetauschten Gläsern.

Zweitens stellt die Diffusion im Glas sowohl beim Eintauch- als auch beim Sprühprozess den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, was auf einen grundlegend gleichen Mechanismus des Ionenaustausches schließen lässt. Somit kann mit beiden Prozessen bei gleichem Temperaturmanagement eine identische Eindringtiefe der Kalium-Ionen realisiert werden.

Drittens ergibt sich die Festigkeitssteigerung des Glases aus der Kombination des Maximalwertes der mechanischen Spannungen und der Eindringtiefe, womit eine hohe Festigkeitssteigerung mit dem Prozess des chemischen Vorspannens nicht allein über die Erzeugung großer mechanischer Spannungen realisierbar ist. Vielmehr müssen diese zunächst eine bestimmte Ausdehnung senkrecht zur Glasoberfläche erreichen, sodass sich die Spitzen der tiefsten Oberflächenrisse nicht im Bereich der Zugspannungen am Ende der ionenausgetauschten Schicht befinden. Entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Diffusion ist dafür im Falle des verwendeten Kalknatronsilicatglases bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine hohe Dauer des Ionenaustausches notwendig.

Viertens basieren die Maximalwerte der mechanischen Spannungen neben der Kalium-Konzentration im Glas vor allem auf der Kombination aus Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung und damit auf dem Aspekt, in welchem Maß strukturelle Relaxationen den Größenunterschied der eindiffundierenden Kalium-Ionen kompensieren können. Die grundlegenden Tendenzen der entsprechenden Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Maximalwerte der mechanischen Spannungen veranschaulichen dies:

- Das Spannungsmaximum wird erst nach einer gewissen Eintauchzeit erreicht, die sich mit steigender Temperatur verkürzt.
- Nach der Ausbildung eines Maximums fallen die mechanischen Spannungen bei einer weiteren Erhöhung der Eintauchzeit wieder ab.

- Je höher die Prozesstemperatur, desto niedrigere mechanische Spannungen werden maximal erreicht und desto schneller und deutlicher fallen diese bei einer weiteren Steigerung der Ionenaustauschdauer wieder ab.
- Sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei langen Eintauchzeiten befindet sich das Maximum der mechanischen Spannungen deutlich unterhalb der ionenausgetauschten Oberfläche.

Hinsichtlich eines optimalen Temperaturmanagements wird somit immer ein Kompromiss zwischen Zeit und Temperatur notwendig, der sich im Wesentlichen nach anwendungsspezifischen Fragestellungen richtet.

Fünftens werden mehr Kalium-Ionen in die Glasoberfläche eingelagert und der Prozess des chemischen Vorspannens entsprechend effektiver, wenn die aufgetragene Salzschrift neben festen Salzen wie KCl und K_2SO_4 einen Anteil an flüssigem KNO_3 enthält. Die Bedeutung einer geschmolzenen Komponente für die Effektivität des chemischen Vorspannens lässt sich hierbei vermutlich auf zwei prinzipielle Aspekte zurückführen. Zum einen berühren sich Salz und Glas bei der ausschließlichen Verwendung fester Salzpartikel an nur wenigen Auflagepunkten, was den K^+/Na^+ -Austausch auf einen Bruchteil der Oberfläche beider Medien beschränkt und ihn in seiner Gesamtheit gesehen entsprechend verlangsamt. Folglich kann eine vollständige Benetzung der Glasoberfläche mit flüssigem KNO_3 die Kontaktfläche und damit die Austauschrate zwischen Salz und Glasoberfläche maximieren. Zum anderen ist die Diffusionsrate der aus dem Glas austretenden Natrium-Ionen in einer Kaliumnitrat-Schmelze naturgemäß deutlich höher als diejenige in einem KCl-Kristall, was die Konzentration an der direkten Glasoberfläche mindert. Der optimale Anteil an Flüssigphase in der Salzschrift richtet sich dabei nach dem Deckungsgrad der Glasoberfläche mit festen Salzpartikeln. Diese dürfen entsprechend nicht nur als vereinzelte Möglichkeit zur Aufnahme der aus dem Glas austretenden Natrium-Ionen fungieren, sondern sie müssen vielmehr durch eine gleichmäßige und enge Verteilung auf der Glasoberfläche auch die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms erhöhen.

Sechstens wird durch die vergleichsweise niedrige Dicke der Salzschrift und dem daraus folgenden sehr begrenzten Ionenreservoir für den K^+/Na^+ -Austausch relativ schnell ein kritischer Anteil an Natrium-Ionen in der Salzschrift erreicht, welcher den Kalium-Natrium-Ionenaustausch mit der Glasoberfläche eindämmt. Dies ist augenscheinlich die Ursache dafür, dass sich mit dem Sprühprozess deutlich geringere Festigkeitssteigerungen erreichen lassen als mit dem Eintauchen des Glases in eine Kaliumnitrat-Schmelze.

Der gegenwärtige Entwicklungsstand des kontinuierlichen Prozesses zum chemischen Vorspannen dünner Gläser sieht nach Abschluss des ersten Teils der Lösungsauswahl im Labormaßstab die Beschichtung der Glasoberfläche mit einer wässrigen Lösung kaliumhaltiger Salze per Plain-Jet-Düse vor. Dabei ist eine Dicke der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Glasoberfläche verbleibenden Salzschrift von rund 30 μm und eine molare Salzzusammensetzungen von 16 KNO_3 – 84 KCl zu favorisieren. Da die untersuchten Zielgrößen weiterhin eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigten, sollte im weiteren Verlauf der Lösungsauswahl zunächst eine Beschichtungsanlage im industrienahen Maßstab aufgebaut werden. Nur so lassen sich vernünftige Einschränkungen bezüglich der realisierbaren Beschichtungszeiten und -kosten regenerieren. Beides sind die zentralen Voraussetzungen für die Planung und Durchführung weiterer Detailstudien zum Faktor der Schichtdicke im Labormaßstab.

Kapitel 9

Literatur

- [1] TAMMANN, G.: Der Glaszustand. Verlag Leopold Voß, Leipzig, 1933.
- [2] SIMON, F.: *Ergeb. exakt. Naturwiss.* 9 (1930) 222.
- [3] VARSHNEYA, A.K.; MAURO, J.C.: *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A* 51 (2010) 28.
- [4] NORDBERG, M.E.; MOCHEL, E.L.; GARFINKEL, H.M. ET AL.: *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 215.
- [5] MERKEL, M.; THOMAS, K.H.: *Taschenbuch der Werkstoffe*. Carl-Hanser-Verlag, Leipzig, 2008.
- [6] KARLSSON, S.; JONSON, B.; STALHANDSKE, C.: *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A* 51 (2010) 41.
- [7] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.; SYHRE, H.: *Silikattechnik* 32 (1981) 115.
- [8] TANDIA, A.; VARGHEESE, K.D.; MAURO, J.C. ET AL.: *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 316.
- [9] HÄHNERT, M.: *Silikattechnik* 22 (1971) 241.
- [10] HÄHNERT, M.; GEHRKE, E.; ULLNET, C. ET AL.: *Werkstoff- und verfahrenstechnische Lösungen zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit technischer Gläser (Studie zum internationalen wissenschaftlichen Stand und den Entwicklungstrends)*. Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, 1985.
- [11] GRIFFITH, A.A.: *First International Congress on Applied Mechanics*. Delft, Niederlande (1924) 55.
- [12] LAWN, B.: *Fracture of Brittle Solids*; 2nd Edition. Cambridge University Press, Cambridge - New York - Melbourne, 1993.
- [13] LACOURSE, W.C.: *Glass Ind.* (1987) 14.
- [14] KURKJIAN, C.R.; GUPTA, P.K.; BROW, R.K.: *Intern. J. Appl. Glass Sci.* 1 (2010) 27.
- [15] VARSHNEYA, A. K.: *T. Indian Ceram. Soc.* 60 (2001) 1.
- [16] PATSCHGER, M.; RÜSSEL, C.: *Technologie des chemischen Vorspannens eines Glases mittels Ionenaustausch unterhalb T_g*. Projektinterner Bericht, 2012.
- [17] ERNSBERGER, F.M.: *Glass Ind.* (1966) 422.
- [18] WANG, H.; HAN, W.; WANG, Y.: *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1146.
- [19] WONDRAKZEK, L.; MAURO, J.C.; ECKERT, J. ET AL.: *Adv. Mater.* 23 (2011) 4578.
- [20] BURGGRAAF, A.J.; CORNELISSEN, J.: *Phys. Chem. Glasses* 5 (1964) 123.
- [21] VARSHNEYA, A.K.: *Intern. J. Appl. Glass Sci.* 1 (2010) 131.
- [22] SCHAEFFER, H.A.; HEINZE, R.: *Glastechn. Ber.* 47 (1974) 199.
- [23] SHEN, J.; GREEN, D.J.; TRESSLER, R.E. ET AL.: *J. Non-Cryst. Solids* 324 (2003) 277.
- [24] GY, R.: *Mat. Sci. Eng. B* 149 (2008) 159.
- [25] VARSHNEYA, A.K.: *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2289.
- [26] DOLANSKÝ, P.: *Typy odolných ochranných sklíček displejů (vědecké okénko)*. Unter: <http://mobilizujeme.cz/clanky/typy-odolnych-ochrannych-sklicek-displeju-vedecke-okenko> (abgerufen am 05.05.2014).

- [27] SCHOLZE, H.: Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften; 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1988.
- [28] VOGEL, W.: Glaschemie; 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1992.
- [29] VARSHNEYA, A.K.: Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press, San Diego - London, 1994.
- [30] HENDERSON, G.S.: Can. Mineral. 43 (2005) 1921.
- [31] GOLDSCHMIDT, V.M.: I. Math.-naturwiss. Kl. 8 (1926) 7.
- [32] ZACHARIASEN, W.H.: J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- [33] ZACHARIASEN, W.H.: Glastech. Ber. 11 (1933) 120.
- [34] WARREN, R.E.: J. Am. Ceram. Soc. 24 (1941) 256.
- [35] DIETZEL, A.: Z. Elektrochem. 48 (1942) 9.
- [36] DIETZEL, A.: Glastechn. Ber. 22 (1949) 278.
- [37] SHELBY, J.E.: Introduction to Glass Science and Technology; 2nd Edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [38] HUANG, P.Y.; KURASCH, S.; SRIVASTAVA, A. ET AL.: Nano Lett. 12 (2012) 1081.
- [39] GERBER, T.; HIMMEL, B.: J. Non-Cryst. Solids 83 (1986) 324.
- [40] POGGEMANN, J.F.; GOß, A.; HEIDE, G. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 281 (2001) 221.
- [41] VOLLMAYR, K.; KOB, W.; BINDER, K.: Phys. Rev. B 54 (1996) 15808.
- [42] DE BOER, K.; JANSEN, A.P.J.; VAN SANTEN, R.A.: Chem. Phys. Lett. 223 (1994) 46.
- [43] TAKAHASHI, K.; OSAKA, A.; ARIYOSHI, K.: J. Non-Cryst. Solids 69 (1984) 135.
- [44] WRIGHT, A.C.; CLARE, A.G.; GRIMLEY, D.I.: J. Non-Cryst. Solids 112 (1989) 33.
- [45] KÜHNE, K.: Werkstoff Glas. Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
- [46] KURKJIAN, C.R.; GUPTA, P.K.; BROW, R.K. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 316 (2003) 114.
- [47] GUPTA, P.K.; KURKJIAN, C.R.: J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2324.
- [48] WOODCOCK, L.V.; ANGELL, C.A.; CHEESEMAN, P.: J. Chem. Phys. 65 (1976) 1565.
- [49] SOULES, T.F.; BUSBEY, R.F.: J. Chem. Phys. 78 (1983) 6307.
- [50] OCHOA, R.; SWILER, T.P.; SIMMONS, J.H.: J. Non-Cryst. Solids 128 (1991) 57.
- [51] SIMMONS, J.H.: J. Non-Cryst. Solids 239 (1998) 1.
- [52] LIAO, D.: Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 2001.
- [53] RICHTER, H.: Glas-Technologie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988.
- [54] YUAN, X.; CORMACK, A.N.: Ceram. Trans. 82 (1998) 281.
- [55] CORMIER, L.; CALAS, G.; BEUNEU, B.: J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 926.
- [56] CORMACK, A.N.; DU, J.: J. Non-Cryst. Solids 293 (2001) 283.
- [57] UCHINO, T.; YOKO, T.: J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1854.
- [58] PEDONE, A.; MALAVASI, G.; MENZIANI, M.C. ET AL.: J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11034.
- [59] GREAVES, G.N.; FONTAINE, A.; LAGARDE, P. ET AL.: Nature 293 (1981) 611.
- [60] GREAVES, G.N.: J. Non-Cryst. Solids 71 (1985) 203.
- [61] Greaves, G.N.: Philos. Mag. B 60 (1989) 793.
- [62] HUANG, L.; CORMACK, A.N.: J. Chem. Phys. 93 (1990) 8180.
- [63] HUANG, L.; CORMACK, A.N.: J. Chem. Phys. 95 (1991) 3634.
- [64] SMITH, W.; GREAVES, G.N.; GILLAN, M.J.: J. Non-Cryst. Solids 192 (1995) 267.
- [65] VESSAL, B.; WRIGHT, A.C.; HANNON, A.C.: J. Non-Cryst. Solids 196 (1996) 233.

- [66] SMITH, W.; GREAVES, G.N.; GILLAN, M.J.: J. Non-Cryst. Solids 192 (1995) 267.
- [67] FISKE, P.; STEBBINS, J.F.: Am. Mineral. 79 (1994) 848.
- [68] WIHSMANN, F.G.; HÄHNERT, M.; DÜMECKE, G.: Mikroriarme Glasoberflächen - Meß- und Untersuchungsverfahren (Abschlussbericht). Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, 1972.
- [69] VARNER, J.R.; OEL, H.J.: J. Non-Cryst. Solids 19 (1975) 321.
- [70] INGLIS, C.E.: Trans. Inst. Naval Architects 55 (1913) 219.
- [71] SHAND, E.B.: J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 43.
- [72] EMMERICH, G.F.: J. Appl. Phys. 102 (2007) 073504.
- [73] DOREMUS, R.H.: J. Appl. Phys. 47 (1976) 1833.
- [74] RÖSLER, J.; HARDERS, H.; BKER, M.: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe; 4. Auflage. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012.
- [75] GROSS, D.; SEELIG, T.: Bruchmechanik - Mit einer Einführung in die Mikromechanik; 5. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 2011.
- [76] SHARPE, W.N.: Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics. Springer Science + Business Media, New York, 2008.
- [77] WIEDERHORN, S.M.; FETT, T.; GUIN, J.P. ET AL.: Intern. J. Appl. Glass Sci. 4 (2013) 76.
- [78] BANDO, Y.; ITO, S.; TOMOZAWA, M.: J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C36.
- [79] SMITH, H.L.; KIES, J.A.; IRWIN, G.R.: Phys. Rev. 86 (1952) 623.
- [80] BUEHLER, M.J.; ABRAHAM, F.F.; GAO, H.: Nature 426 (2003) 141.
- [81] FINEBERG, J.: Nature 426 (2003) 131.
- [82] CICCOTTI, M.: J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 214006.
- [83] MICHALSKE, T.A.; FREIMAN, S.W.: J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 284.
- [84] PUKH, V.P.; BAIKOVA, L.G.; KIREENKO, M.F. ET AL.: Glass Phys. Chem. 35 (2009) 560.
- [85] GUIN, J.P.; WIEDERHORN, S.M.: Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 215502.
- [86] MARSH, D.M.: Proc. Roy. Soc. 282A (1964) 33.
- [87] LAWN, B.R.; HOCKEY, B.J.; WIEDERHORN, S.M.: J. Mater. Sci. 15 (1980) 1207.
- [88] CELARIE, F.; PRADES, S.; BONAMY, D. ET AL.: Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 075504.
- [89] PRADES, S.; BONAMY, D.; DALMAS, D. ET AL.: Int. J. Solids Struct. 42 (2005) 637.
- [90] VAN BRUTZEL, L.; ROUNTREE, C.L.; KALIA, R.K. ET AL.: Mat. Res. Soc. Proc. 703 (2002) V.3.9.1.
- [91] ROUNTREE, C.L.; KALIA, R.K.; LIDORIKIS, E. ET AL.: Annu. Rev. Mat. Res. 32 (2002) 377.
- [92] KALIA, R.; NAKANO, A.; VASHISHTA, P. ET AL.: Int. J. Fract. 18A (2003) 1941.
- [93] BONAMY, D.; ORADES, S.; ROUNTREE, C.L. ET AL.: Int. J. Fract. 140 (2006) 3.
- [94] LOPEZ-CEPERO, J.M.; WIEDERHORN, S.M.; FETT, T. ET AL.: Int. J. Mater. Res. 98 (1997) 1170.
- [95] SWILER, T.P.; SIMMONS, J.H.; WRIGHT, A.C.: J. Non-Cryst. Solids 182 (1995) 68.
- [96] KELLY, A.; TYSON, W.R.; COTTRELL, A.H.: Philos. Mag. 15 (1967) 576.
- [97] RICE, J.R.; Thomson, R.: Philos. Mag. 29 (1974) 73.
- [98] LAWN, B.R.; JAKUS, K.; GONZALEZ, A.C.: J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 25.
- [99] DONALD, I.W.: J. Mater. Sci. 24 (1989) 4177.
- [100] BRADSHAW, W.: J. Mater. Sci. 14 (1979) 2981.

- [101] BARTHOLOMEW, R.F.; GARFINKEL, H.M.: Chemical Strengthening of Glass. In: UHLMANN, D. R., KREIDL, N.J. (Hrsg.): Glass Science and Technology Vol. 5 (Elasticity and Strength in Glasses), Academic Press, New York, 1980.
- [102] GOTTSTEIN, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde; 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 2007.
- [103] FRISCHAT, G.H.: Ionic Diffusion in Oxide Glasses. Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, 1975.
- [104] FICK, A.: Ann. Phys. 170 (1855) 59.
- [105] FOURIER, J.B.J.: La Théorie analytique de la chaleur. Firmin Didot Père et Fils, Paris, 1822.
- [106] ABOUELLEIL, M.M.: Annu. Rev. Mater. Sci. 23 (1993) 255.
- [107] HÄHNERT, M.; HINZ, W.: Silikattechnik 18 (1967) 377.
- [108] MÜLLER, W.; HÄHNERT, M.: Silikattechnik 32 (1981) 55.
- [109] FRISCHAT, G.H.; EICHORN, U.; KIRCHMEYER, R. ET AL.: Glastechn. Ber. 6 (1974) 107.
- [110] VARSHNEYA, A.K.: J. Non-Cryst. Solids 19 (1975) 355.
- [111] ARAUJO, R.: J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 230.
- [112] DOREMUS, R. H.: J. Phys. Chem. 68 (1964) 2212.
- [113] VARSHNEYA, A.K.: J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 106.
- [114] KARREMAN, G.; EISENMAN, G.: Bull. math. Biophys. 24 (1962) 413.
- [115] HORNSCHUH, S.: Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2004.
- [116] CONNOLLY, D.: J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1162.
- [117] CRANK, J.: The Mathematics of Diffusion; 2. Auflage. Oxford University Press, Oxford - New York - Auckland, 1975.
- [118] SANCHEZ, J.; QUINN, D.P.; TRINGIDES, M.C.: Surf. Sci. 391 (1997) 101.
- [119] RAMASWAMY, R.V.; SRIVASTAVA, R.: J. Mod. Optic 35 (1988) 1049.
- [120] INGRAM, M.D.; DAVIDSON, J.E.; COATS, A.M.: Glastechn. Ber. Glass Sci. Techn. 73 (2000) 89.
- [121] JACKSON, K.A.: Kinetic Processes - Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [122] MITRA, S.; STARK, J.P.; TATTI, S.R.: J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 463.
- [123] VARSHNEYA, A.K.; MILBERG, M.E.: J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 165.
- [124] MATANO, C.: Jap. J. Phys. 8 (1933) 109.
- [125] DARKEN, L.S.: Trans. A.I.M.E. 175 (1948) 184.
- [126] KIRKENDALL, E.O.: Trans. A.I.M.E. 147 (1942) 104.
- [127] HOCHSPRINGEN, A.; SMIGELSKAS, D.; KIRKENDALL, E.O.: Trans. A.I.M.E. 171 (1947) 130.
- [128] VOIGT, R.: Dissertation, Universität Oldenburg, 1999.
- [129] KOLITSCH, A.; KÜCHLER, R.; RICHTER, E. ET AL.: Silikattechnik 30 (1979) 313.
- [130] FRISCHAT, G.H.; KIRCHMEYER, R.: J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 106.
- [131] COOPER, A.R.; KROHN, D.A.: J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 665.
- [132] TYAGI, V.; VARSHNEYA, A.K.: J. Non-Cryst. Solids 238 (1998) 186.
- [133] GARFINKEL, H.M.; KING, C.B.: J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 686.
- [134] SANE, A.Y.; COOPER, A.R.: J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 359.
- [135] VARSHNEYA, A.K.; PETTI, R.J.: J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 42.
- [136] SHEN, J.; GREEN, D.J.: J. Non-Cryst. Solids 344 (2004) 79.

- [137] SANE, A.Y.; COOPER, A.R.: J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 86.
- [138] KROHN, D.A.: Glass Technol. 12 (1971) 36.
- [139] BURGGRAAF, A.J.: Phys. Chem. Glasses 7 (1966) 169.
- [140] KRESKI, P.K.; VARSHNEYA, A.K.; CORMACK, A.N.: J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 3539.
- [141] TANDIA, A.; VARGHEESE, K.D.; MAURO, J.C.: J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1569.
- [142] ROUXEL, T.; SORARU, G.D.; VICENS, J.: J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1052.
- [143] CUMBRERA, F.L.; SANCHEZ-BAJO, F.; GUIBERTEAU, F. ET AL.: J. Mater. Sci. 28 (1993) 5387.
- [144] POTUZAK, M.; WELCH, R.C.; MAURO, J.C.: J. Chem. Phys. 135 (2011) 214502.
- [145] BARTENEV, G.M.; SCHEGLOVA, N.N.: J. Non-Cryst. Solids 37 (1980) 285.
- [146] CREUS, G.J.: Viscoelasticity - Basic Theory and Applications to Concrete Structures. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1986.
- [147] FLÜGGE, W.: Viscoelasticity. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1975.
- [148] SKRZYPEK, J.J.; HETNARSKI, R.B.: Plasticity and Creep - Theory, Examples and Problems. CRC Press Inc., Boca Raton, 1993.
- [149] ZHURAVLEV, G.I.; EVSTISHENKO, V.S.; KUZNETSOV, A.I. ET AL.: Fiz. Khim. Stekla 7 (1981) 414.
- [150] KOIDE, M.; SATO, R.; KOMATSU, T. ET AL.: Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 83.
- [151] UHLMANN, D.R.; KREIDL, N.J.: Glass - Science and Technology Volume 3 Viscosity and Relaxation. Academic Press, Orlando - San Diego - New York, 1986.
- [152] BURGGRAAF, A.J.: Phys. Chem. Glasses 7 (1966) 173.
- [153] SHEN, J.; GREEN, D.J.: J. Non-Cryst. Solids 344 (2004) 66.
- [154] VARSHNEYA, A.K.; BICKFORD, D.F.; BIHUNIAK, P.P.: Ceram. Trans. 29 (1974) 365.
- [155] SCHAEFFER, H.A.: Thermal and Chemical Strengthening of Glass – Review and Outlook. In: KURKJIAN, C.R. (Hrsg.): Strength of Inorganic Glass, Plenum Press, New York, 1985.
- [156] ABRAMS, M.B.; GREEN, D.J.: J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 2677.
- [157] GREEN, D.J.; TANDON, R.; SGLAVO, V.M.: Science 283 (1999) 1295.
- [158] TANDON, R.; GREEN, D.J.: J. Mater. Res. 7 (1992) 765.
- [159] SGLAVO, V.M.; LARENTIS, L.; GREEN, D.J.: J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1827.
- [160] SGLAVO, V.M.; PREZZI, A.; ALESSANDRINI, M.: J. Non-Cryst. Solids 344 (2004) 73.
- [161] SHEN, J.S.; GREEN, D.J.: J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1979.
- [162] SHEN, J.S.; GREEN, D.J.; PANTANO, C.G.: Phys. Chem. Glasses 44 (2003) 284.
- [163] JANNOTTI, P.; SUBHASH, G.; IFJU, P. ET AL.: J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1551.
- [164] TANDON, R.; GREEN, D.J.; COOK, R.F.: J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2619.
- [165] WISSMAN, F.G.; HÄHNERT, M.: Sov. J. Glass Phys. Chem. 6 (1980) 285.
- [166] SIL'VESTROVICH, S.I.; SAMKOVA, L.G.; KAZAKOV, V.D. ET AL.: Glass Ceram. 41 (1984) 471.
- [167] SHETTY, D.K.; ROSENFELD, A.R.; MCGUIRE, P. ET AL.: Am. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 1193.
- [168] HVG-FORTBILDUNGSKURS 2001: Festigkeit von Glas - Grundlagen und Messverfahren; 2. Auflage. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Offenbach/Main, 2003.
- [169] DIN EN 993-6:1995-04.
- [170] DIN EN ISO 1288-3:2007-10.
- [171] DIN EN 1288-2:2000-09.

- [172] DIETRICH, H.: Mechanische Werkstoffprüfung - Grundlagen, Prüfmethoden, Anwendungen; 2. Auflage. Expert-Verlag, Renningen - Malsheim, 1994.
- [173] ZAMMIT, K.; OVEREND, M.: Proceedings of the International Association for Shell and Spatial Structures Symposium. Valencia, Spain, 2009.
- [174] MUNZ, D.; FETT, T.: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe - Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1989.
- [175] WILKER, H.: Weibull-Statistik in der Praxis - Leitfaden zur Zuverlässigkeitsermittlung technischer Produkte. Books on Demand, Norderstedt, 2004.
- [176] SACHS, L., HEDDERICH, J.: Angewandte Statistik - Methodensammlung mit R; 14. Auflage. Springer-Verlag, Heidelberg - Dordrecht - London, 2012.
- [177] ROSS, S.M.: Statistik für Ingenieure und Naturwissenschaftler; 3. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, München - Heidelberg, 2006.
- [178] PAPULA, L.: Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3; 6. Auflage. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011.
- [179] DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR QUALITÄT E.V.: DGQ-Band 17-26 Das Lebensdauernetz - Leitfaden zur grafischen Bestimmung von Zuverlässigkeitsgrößen der Weibull-Verteilung. Beuth Verlag GmbH, Berlin - Wien - Zürich, 1995.
- [180] DIN 55303-7:1996-03.
- [181] DIN IEC 56(CO)162:1992-07.
- [182] RICHARDSON, D.W.: Modern Ceramic Engineering - Properties, Processing and Use in Design; 3rd Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [183] MCLEAN, A.F.: Design with Structural Ceramics. In: WACHTMAN, J.J.B (Hrsg.): Structural Ceramics, Academic Press, San Diego, 1989.
- [184] LAMON, J.; EVANS, A.G.: J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 177.
- [185] MATTHEWS, J.R.; MCCLINTOCK, F.A.; SHACK, W.J.: J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 304.
- [186] EVANS, A.G., JONES, R.L.: J. Am. Ceram. Soc. 61 (1978) 156.
- [187] DIN EN 61649:2009-03.
- [188] DIN EN 843-5:2007-03.
- [189] FRISCHAT, G.H.; MÜLLER-FILDEBRANDT, C.; HEIDE, G.: J. Non-Cryst. Solids 283 (2001) 246.
- [190] TOWNSEND, P.D.; CAN, N.; CHANDLER, P.J. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 223 (1998) 73.
- [191] HAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K.; KUDO, M.: J. Non-Cryst. Solids 282 (2001) 188.
- [192] GONELLA, F.; QUARANTA, A.; PADOVANI, S. ET AL.: Appl. Phys. A 81 (2005) 1065.
- [193] BOS, M., BOUKAMP, B.A.; VRIELINK, J.A.M.: Anal. Chim. Acta 459 (2002) 305.
- [194] REED, S.J.B.: Electron Microprobe Analysis. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [195] EGGERT, F.: Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop. Books on Demand, Norderstedt, 2005.
- [196] SAGGIORO, B.Z.; ZIEMATH, E.C.: J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3567.
- [197] SANYAL, A.S.; MUKERJI, J.: J. Non-Cryst. Solids 41 (1980) 99.
- [198] GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P. ET AL.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press, New York - London, 1981.
- [199] LAWES, G.; JAMES, A.M.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. John Wiley & Sons, Chichester - New York - Brisbane, 1987.

- [200] VARSHNEYA, A.K.; COOPER, A.R., CABLE, M.: J. appl. Phys. 37 (1966) 2199.
- [201] BOROM, M.P.; HANNEMAN, E.R.: J. appl. Phys. 38 (1967) 2406.
- [202] VASSAMILLET, L.F.; CALDWELL, V.E.: J. appl. Phys. 40 (1969) 1637.
- [203] SGLAVO, V.M.: DOI10.5772/52064.
- [204] ARRHENIUS, S.A.: Zeitschrift der Physikalische Chemie 4 (1889) 226.
- [205] DUSHMAN, S.; LANGMUIR, I.: Phys. Rev 20 (1922) 113.
- [206] LANGMUIR, I.: Phys. Rev 22 (1923) 357.
- [207] BRAUNE, H.: Zeitschrift der Physikalische Chemie 110 (1924) 147.
- [208] ABEN, H.; GUILLEMET, C.: Photoelasticity of Glass. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1993.
- [209] WELLER, R.: J. Appl. Phys. 10 (1939) 266.
- [210] BATESON, S.; HUNT, J.W.; DALBY, D.A. ET AL.: Cerami. Bull. 45 (1966) 193.
- [211] JANNOTTI, P.; SUBHASH, G.; IFJU, P. ET AL.: Intern. J. Appl. Glass Sci. 2 (2011) 275.
- [212] ROHRBACH, C.: Handbuch für experimentelle Spannungsanalyse. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989.
- [213] HEYMANN, J.; LINGENER, A.: Meßverfahren der experimentellen Mechanik. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1986.
- [214] KLEBER, W.; BAUTSCH, H.J.; BOHM, J.: Einführung in die Kristallographie; 18. Auflage. Verlag Technik, Berlin, 1998.
- [215] LEEDER, O.; BLANKENBURG, H.J.: Polarisationsmikroskopie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989.
- [216] GEDDE, U.W.: Polymer Physics. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Norwell, 1999.
- [217] ARONI, J.M.: Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2001.
- [218] SCHOTT AG, FORSCHUNG UND TECHNOLOGIEENTWICKLUNG: Technische Gläser – Physikalische und chemische Eigenschaften. Firmenschrift, 2011.
- [219] DIN 51110-1:1990-02.
- [220] DIN ISO 10345-2:1995-02.
- [221] MOSEBACH, R.: Heidelberger Beitr. Min. Petr. Krist. 1 (1949) 515.
- [222] ASTM C 1422:2010.
- [223] SCHULTZ, J.: Cryst. Res. Technol. 1 (1965) 653.
- [224] SCHUMANN, H.; KORNDER, F.: Rinne-Berek Anleitung zur allgemeinen und Polarisations-Mikroskopie der Festkörper im Durchlicht; 3. Auflage. E. Schweitzbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1973.
- [225] BURRI, C.: Heidelberger Beitr. Min. Petr. Krist. 6 (1953) 418.
- [226] BLOSS, F.D.: The Spindle Stage - Principles and Practice. Cambridge University Press, Cambridge - New York - Melbourne, 1981.
- [227] EHRLINGHAUS, A.: Z. Kristallogr. 76 (1931) 315.
- [228] EHRLINGHAUS, A.: Z. Kristallogr. 98 (1938) 394.
- [229] EHRLINGHAUS, A.: Z. Kristallogr. 102 (1939) 85.
- [230] MARTENS, A.; HEYN, E.: Handbuch der Materialkunde für den Maschinenbau Band 1. Verlag Julius Springer, Berlin, 1912.
- [231] BLUMENAUER, H.: Werkstoffprüfung; 5. Auflage. VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 1977.

- [232] HERRMANN, K.; KOMPATSCHER, M.; POLZIN, T. ET AL.: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. Expert-Verlag, Renningen, 2007.
- [233] WEIßBACH, W.: Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung; 18. Auflage. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
- [234] PETIK, F.: The Unification of Hardness Measurements. International Organization of Legal Metrology, Paris, 1991.
- [235] SEIDEL, W.W.; HAHN, F.: Werkstofftechnik - Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung; 8. Auflage. Carl Hanser Verlag, München - Wien, 2009.
- [236] SCHMIDT, W.; HERMANN, D.: Praxis der mechanischen Werkstoffprüfung. Expert-Verlag, Renningen - Malsheim, 1999.
- [237] FISCHER-CRIPPS, A.C.: Nanoindentation; 2nd Edition. Springer-Verlag, New York, 2004.
- [238] SHAW, M.C.; DESALVO, D.J.: J. Eng. Ind. Trans. A.S.M.E. 92 (1970) 469.
- [239] CHIANG, S.S.; MARSHALL, D.B.; EVANS, A.G.: J. Appl. Phys. 53 (1982) 298.
- [240] CHIANG, S.S.; MARSHALL, D.B.; EVANS, A.G.: J. Appl. Phys. 53 (1982) 312.
- [241] ASKELAND, D.R.: Materialwissenschaften - Grundlagen, Übungen, Lösungen. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg - Berlin - Oxford, 1996.
- [242] QUINN, J.B.; QUINN, G.D.: J. Mater. Sci. 32 (1997) 4331.
- [243] DITTMER, M.: Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2011.
- [244] LI, H.; BRADT, R.C.: J. Non-Cryst. Solids 146 (1992) 197.
- [245] FRÖHLICH, F.; GRAU, P.; WRELLMANN, W.: Phys. Status Solidi 42 (1977) 79.
- [246] CLINTON, D.J.; MORRELL, R.: Mater. Chem. Phys. 17 (1987) 461.
- [247] GONG, J.: J. Mater. Sci. Lett. 19 (2000) 515.
- [248] BLASS, E.: Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse - Methoden, Zielsuche, Lösungssuche, Lösungsauswahl; 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1997.
- [249] KISTLER, S.S.: J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 59.
- [250] ACLOQUE, P.; TOCHON, J.: Colloquium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It. Florence, Italien (1961) 1044.
- [251] DE000003840071C2 (1991).
- [252] JSJ JODEIT GMBH: Konstruktionszeichnung. Firmenschrift, 2013.
- [253] WO002011041484A1 (2011).
- [254] SGLAVO, V.M.; BONAFINI, M.: Design and Production of a High Reliability Soda Lime Silicate Glass. In: MÜLLER, G. (Hrsg.): Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear. Wiley-VCH, New York, 2000.
- [255] US020100028607A1 (2010).
- [256] FINE, G.J.; DANIELSON, P.S.: Phys. Chem. Glasses 29 (1988) 134.
- [257] MAUERHOFF, D.: Superfeste Gläser - Geschichte einer vernichteten Technologie zur Herstellung von Trinkgläsern für Bier, Wein, Spirituosen und alkoholfreie Getränke. Unter: <http://www.pressglas-korrespondenz.de/archiv/pdf/pk-2011-3w-01-mauerhoff-schwepnitz-hartglas-CV.pdf> (abgerufen am 05.05.2014).
- [258] DD000000142999A3 (1980).
- [259] FRISCHAT, G.H.: Glastechn. Ber. 44 (1971) 113.
- [260] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.; HINZ., W.: Silikattechnik 32 (1981) 311.

- [261] HALE, D.K.: Nature 217 (1968) 1115.
- [262] BLASEK, G.; RAUSCHENBACH, B.: Silikattechnik 32 (1981) 345.
- [263] RAUSCHENBACH, B.; RICHTER, E.: Silikattechnik 33 (1982) 70.
- [264] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.: Silikattechnik 31 (1980) 247.
- [265] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.; HINZ, W.: Silikattechnik 31 (1980) 247.
- [266] NATRUP, F.V.; BRACHT, H.; MURUGAVEL, S. ET AL.: Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 2279.
- [267] ZHANG, X.; HE, O.; CENGZUO, X. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 313.
- [268] DD000000144905A1 (1980).
- [269] ROTHERMEL, D.L.: J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 574.
- [270] RANKIN, W.; BRUNGS, M.P.: Glass Technol. 20 (1979) 51.
- [271] DUBIEL, M.; MOSEL, G.: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 33 (1994) 5892.
- [272] DUBIEL, M.; BRUNSCH, S.; KOLB, K. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 220 (1997) 30.
- [273] MAURIZIO, C.; D'ACAPITO, F.; BENFATTO, M. ET AL.: Eur. Phys. J. B 14 (2000) 211.
- [274] FU, A.I.; MAURO, J.C.: J. Non-Cryst. Solids 363 (2013) 199.
- [275] DD000000121097A1 (1976).
- [276] ANDERSON, O.L.; STUART, D.A.: J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 573.
- [277] MICHEL, B.: phys. stat. sol. 81 (1977) K87.
- [278] DD000000067787A5 (1969).
- [279] DE0000002056202A (1971).
- [280] FR0000002189336A1 (1972).
- [281] DD000000068339A5 (1969).
- [282] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.; HINZ, W.: Silikattechnik 31 (1980) 303.
- [283] JIANG, Y.; JIANG, L.: J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 300.
- [284] US0000006638623B2 (2003).
- [285] DD000000067560A5 (1969).
- [286] KLEIN, J.; PATZIG, D.: Silikattechnik 32 (1981) 360.
- [287] US0000003395999A (1968).
- [288] US0000004397668A (1981).
- [289] DD0000000157966A3 (1977).
- [290] DD0000000157966A3 (1982).
- [291] US0000005127931A (1992).
- [292] JANZ, G. J.: Molten Salts Handbook. Academic Press, New York, 1967.
- [293] US020060075783A1 (2005).
- [294] DE0000001596947B2 (1966).
- [295] US0000006810688B1 (2004).
- [296] GB0000000966734A (1964).
- [297] US020040221615A1 (2004).
- [298] EP0000001628927B1 (2011).
- [299] US0000004206253A (1980).
- [300] MESSING, G.L.; ZHANG, S.C.; JAYANTHI, G.: J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2707.
- [301] GEFFCKEN, W.: Glastech. Ber. 24 (1951) 143.
- [302] DISLICH, H.; HUSSMANN, E.: Thin Solid Films 77 (1981) 129.

- [303] KLEIN, L.C.: Sol-Gel Optics - Processing and applications. Kluwer Academic Publishers, Boston - Dordrecht - London, 1994.
- [304] AEGERTER, M.A., MENNIG, M.: Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Kluwer Academic Publishers, Boston - Dordrecht - London, 2004.
- [305] SCRIVEN, L.E.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 717.
- [306] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W.: Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press Inc, Boston - San Diego - New York, 1990.
- [307] RAHAMAN, M.N.: Ceramic Processing and Sintering; 2nd Edition. Marcel Dekker, New York - Basel, 2003.
- [308] LAWRENCE, C.J.: Phys. Fluids 31 (1988) 2786.
- [309] SHIMOJI, S.: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L905.
- [310] SCHUNK, P.R.; HURD, A.J.; BRINKER, C.J.: Coating Processes. In: KISTLER, S.F.; SCHWEIZER, P.M. (Hrsg.): Liquid Film Coating, Chapman & Hall, London, 1997.
- [311] HUSSMANN, E.K.: Large Area Sol-Gel-Dip Coatings. In: BACH, H., KRAUSE, D. (Hrsg.): Thin Films on Glass, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [312] ADAMSON, A.W.: Physical Chemistry of Surfaces; 4th Edition. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [313] HAAS, D.E.; QUIJADA, J.N.; PICONE, S.J. ET AL.: Effect of Solvent Evaporation Rate on Skin Formation during spin coating of complex solutions. In: DUNN, B.S.; POPE, E.J.A.; SCHMIDT, H.K. ET AL. (Hrsg.): Sol-Gel Optics V; SPIE Proc., San Jose, 2000.
- [314] MIN, X.D.; ORIGNAC, X.; ALMEIDA, M.A.: J. Am. Ceram. Soc. 78 (2005) 2254.
- [315] WOZNIAK, G.: Zerstäubungstechnik - Prinzipien, Verfahren, Geräte. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 2003.
- [316] RICHTER, R.: Zerstäuben von Flüssigkeiten - Düsen und Zerstäuber in Theorie und Praxis; 3. Auflage. Expert-Verlag, Renningen, 2012.
- [317] SHEARER, P.M.: Introduction to Seismology. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [318] BRINKMANN, R.; LEVEN, D.; POHLMANN, R.: Fortschritte der Akustik - 3. Tagung der Deutschen Arbeitsgemeinschaft für Akustik. Aachen, Deutschland, 1973.
- [319] WILHELM, S.: Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Essen, 1992.
- [320] LIN, S.P.; REITZ, R.D.: Annu. Rev. Fluid Mech. 30 (1998) 85.
- [321] LEFEBVRE, A. H.: Atomization and Sprays. Taylor & Francis Group, New York - Washington - Philadelphia, 1989.
- [322] ROSSMEISSL, M.: Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2012.
- [323] HEIDE, K.: Dynamische thermische Analysemethoden. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- [324] HÖHNE, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.J.: Differential Scanning Calorimetry - An Introduction for Practitioners. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - 1996.
- [325] KLEPPMANN, W.: Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren; 5. Auflage. Carl Hanser Verlag, München Wien, 2008.
- [326] SCHEFFLER, E.: Statistische Versuchsplanung und -auswertung - eine Einführung für Praktiker; 3. Auflage. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1997.

- [327] SIEBERITZ, K.; VAN BEBBER, D.; HOCHKIRCHEN, T.: Statistische Versuchsplanung - Design of Experiments (DoE). Springer-Verlag, Berlin, 2010.
- [328] DE000019616679C1 (1997).
- [329] RENKA, R.J.: ACM T. Math. Software 10 (1984) 417.
- [330] WAHBA, G.: Spline Models for Observational Data. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1990.
- [331] CHATTERJEE, S.; PRICE, B.: Praxis der Regressionsanalyse. Oldenbourg Verlag, München, 1995.
- [332] CORNELL, J.A.: Experiments with Mixtures - Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data. John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane, 1981.
- [333] PAPULA, L.: Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler; 10. Auflage. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2009.
- [334] WEITBRECHT, W.: Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Salwasser Verlag, Paderborn, 2013 (Nachdruck des Originals von 1912).
- [335] CRAMER, E.; KAMPS, U.: Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik; 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 2008.
- [336] MINITAB INC.: Software-Hilfe Minitab 15.
- [337] SUNIER, A.A.; Baumbach, J.: J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 335.
- [338] EYSELTOVA, J.; BOUAZIZ, R.: J. Phys. Chem. Ref. Data 41 (2012) 013103.
- [339] PATSCHGER, M., RÜSSEL, C.: Manuscript submitted to Phys. Chem. Glasses, 2014.
- [340] TOMANDL, G.; SCHAEFFER, H.A.: J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 179.
- [341] INGRAM, M.D.: Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 67 (1994) 151.
- [342] DAY, D.E.: J. Non-Cryst. Solids 21 (1976) 343.
- [343] INGRAM, M.D.: Phys. Chem. Glasses 28 (1987) 215.
- [344] SCHULZ, B.M.; DUBIEL, M.; SCHULZ, M.: J. Non-Cryst. Solids 241 (1998) 149.
- [345] DAVIDSON, J.E.; INGRAM, M.D.; BUNDE, A. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 203 (1996) 246.
- [346] BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M.D.: Solid State Ionic 86 (1996) 1311.
- [347] BALASUBRAMANIAN, S.; RAO, K.J.: J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 157.
- [348] UCHINO, T.; SAKKA, T.; OGATA, Y. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 146 (1992) 26.
- [349] HABASAKI, J.; OKADA, J.; HIWATARI, Y.: J. Non-Cryst. Solids 183 (1995) 12.
- [350] SWENSON, J.; MATRIC, A.; BRODIN, A. ET AL.: Phys. Rev. B 58 (1998) 1131.
- [351] INMAN, J.M.; HOUDE-WALTER, S.N.; MCINTYRE, B.L. ET AL.: J. Non-Cryst. Solids 194 (1996) 85.
- [352] ANNEQUIN-THEVENIN, C.; LEVY, M.; SAINT-ANDRE, E.: Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 263.
- [353] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.; HINZ, W.: Silikattechnik 31 (1980) 174.
- [354] VARSHNEYA, A.K.; MENCİK, Z.: J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 170.
- [355] TOMANDL, G.; SCHAEFFER, H.A.: Relation between the mixed-alkali effect and the electrical conductivity of ion-exchanged glasses. In: FRISCHAT, G.H. (Hrsg.): Non-Crystalline Solids, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, 1977.
- [356] KARLSSON, S.; JONSON, B.: Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A 51 (2010) 55.
- [357] KARLSSON, S.: Dissertation, Linnaeus University, 2012.
- [358] SINTON, C.W.; LACOURSE, W.C.; O'CONNELL, M.J.: Mat. Res. Bull. 34 (1999) 2351.

- [359] MACRELLI, G.; POLI, E.: Materials Science and Technology Conference. Montreal, Kanada (2013) 1.
- [360] SIL'VESTROVICH, S.I.; SAMKOVA, L.G.; SOBOLEV, E.V. ET AL.: J. Glass Phys. Chem. 12 (1986) 94.
- [361] KOLITSCH, A.; RICHTER, E.; HINZ, W.: Z. Chem. 20 (1980) 384.
- [362] HE, Y.; DUVIGNEAUD, P.H.; PLUMAT, E.: J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 283.
- [363] SIL'VESTROVICH, S.I.; SAMKOVA, L.G.; KAZAKOV, V.D. ET AL.: Glass. Ceram. 41 (1984) 471.
- [364] KOBAYASHI, K.; SATO, K.: Glass Technol. 19 (1978) 66.
- [365] ABRAMS, M.B.; GREEN, D.J.; GLASS, S.J.: J. Non-Cryst. Solids 312 (2003) 10.
- [366] HILL, M.J.C.; DONALD, I.W.: Glass Technol. 30 (1989) 123.
- [367] CONNOLLY, D.; STOCKTON, A.C.; O'SULLIVAN, T.C.: J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 859.
- [368] MALLICK, K.K.; HOLLAND, D.: J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2524.
- [369] OHTA, H.: Glass. Technol. 16 (1975) 25.
- [370] SHAISHA, E.E.; COOPER, A.R.: J. Am. Ceram. Soc. 64 (1980) 278.
- [371] MOISEEV, V.V.; PEMYAKOVA, T.V.; PLOTNIKOVA, M.N.: Glass Technol. 11 (1970) 6.
- [372] VARNER, J. R.; LANG-EGELKRAUT, R.: Influences of ion-exchange temperature and time on stress profiles and strengths of chemically strengthened glass. In: FRISCHAT, G.H. (Hrsg.): Non-Crystalline Solids, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, 1977.

Kapitel 10

Anhang

Anhang A1: Reproduktion des Standes der Technik im Labormaßstab (Ergebnisse der Einzelversuche)

T [°C]	t [h]	σ_B [MPa]	$\sigma_{\sigma B}$	D [10 ⁻¹¹ cm ² /s]	X_K [µm]	σ [MPa]	X_σ [µm]	H [HV]	σ_H
380	8	684,1	203,8	1,0	4,2	173,8	3,0	644	17
	16	822,4	116,5	1,4	6,9	313,0	5,4	678	17
	32	898,5	149,7	1,3	9,5	240,7	5,1	702	13
	48	861,3	160,7	1,1	10,5	182,5	14,0	719	16
410	1	554,0	80,8	2,6	2,4	180,6	3,2	656	16
	2	678,5	210,7	3,4	3,8	207,0	3,9	683	18
	4	735,2	200,5	3,6	5,6	158,8	5,8	675	18
	8	730,8	114,7	3,1	7,3	263,5	8,1	679	24
	16	802,1	129,1	4,1	11,9	284,7	10,5	672	20
	32	929,5	114,1	4,0	16,6	184,2	11,7	690	23
	48	873,7	78,6	3,3	18,6	145,4	17,2	683	17
440	1	660,4	165,6	5,6	3,5	155,2	3,5	663	22
	2	646,6	148,0	7,7	5,8	71,9	3,2	667	21
	4	780,7	170,1	7,7	8,1	-		672	18
	8	736,8	119,1	8,6	12,2	292,9	4,5	666	21
	16	828,8	88,7	7,1	15,7	213,1	10,1	677	20
	32	764,2	71,3	6,9	21,8	191,2	15,6	661	28
	48	719,5	76,6	6,0	24,9	105,7	24,5	653	24
470	1	551,4	131,9	18,1	6,3	134,9	4,6	693	22
	2	630,1	106,4	16,8	10,8	98,0	6,5	673	16
	4	692,3	57,6	21,8	13,7	100,4	11,5	685	19
	8	550,0	109,4	13,2	15,1	234,3	13,2	682	22
	16	648,8	116,0	15,9	23,4	179,4	14,3	677	22
	32	494,5	106,8	23,1	40,0	49,7	28,8	646	26
500	1	573,6	44,4	42,7	9,6	63,3	8,5	703	17
	2	547,2	101,1	32,2	11,8	53,6	9,7	702	16
	4	680,7	86,3	45,0	19,7	128,5	22,0	671	25
	8	591,8	59,0	32,6	23,7	207,4	35,1	661	10
	16	535,8	31,0	44,0	33,2	121,5	38,7	637	22
	32	486,6	26,7	38,5	51,6	57,1	49,0	631	29

Anhang A2: Bestimmung der spannungsoptischen Konstanten (Ergebnisse Einzelversuche)

Probe	f [μm]	δ [nm]	S [$10^{-6} \text{ mm}^2/\text{N}$]
1	40	247,4	3,0
	60	364,3	3,0
	80	467,6	2,9
2	40	231,4	2,8
	60	340,1	2,8
	80	447,1	2,7
3	40	200,7	2,5
	60	318,2	2,6
	80	425,3	2,6
4	40	251,6	3,1
	60	362,1	3,0
	80	477,7	2,9

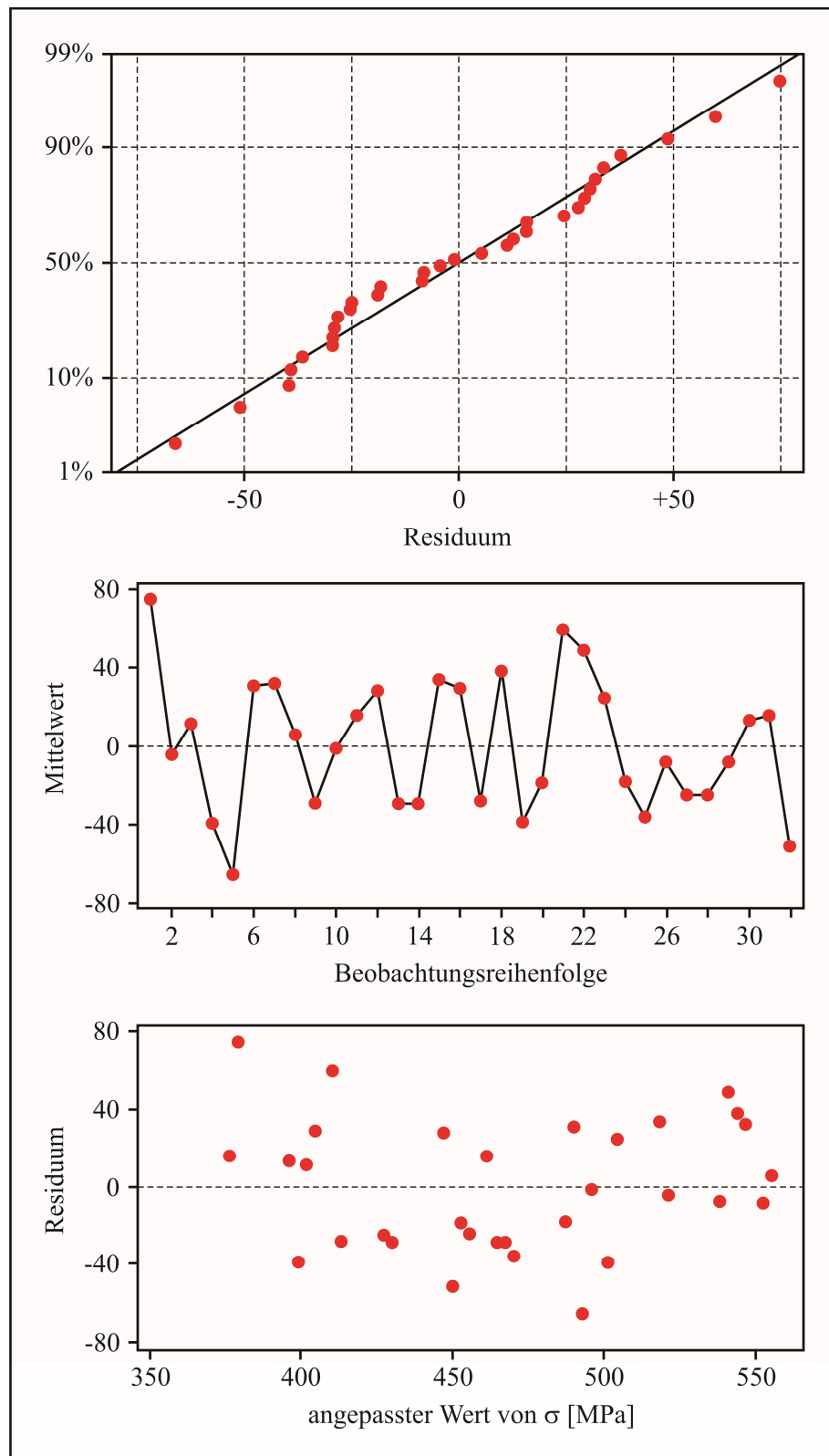
Anhang A3: Versuchsplan des ersten Screenings zum Sprühprozess mit Standardreihenfolge (StRf) und randomisierter Durchlaufreihenfolge (DRf)

StRf	DRf	Salz	t [h]	T [°C]	d [μm]	StRf	DRf	Salz	t [h]	T [°C]	d [μm]
Start	Start	eS-1	25	435	4	14	17	eS-3	30	455	2
13	01	eS-2	30	455	2	19	18	eS-4	20	415	6
21	02	eS-2	30	415	6	16	19	eS-1	30	455	2
11	03	eS-4	20	455	2	27	20	eS-4	20	455	6
2	04	eS-3	20	415	2	10	21	eS-3	20	455	2
3	05	eS-4	20	415	2	24	22	eS-1	30	415	6
8	06	eS-1	30	415	2	6	23	eS-3	30	415	2
23	07	eS-4	30	415	6	4	24	eS-1	20	415	2
22	08	eS-3	30	415	6	5	25	eS-2	30	415	2
1	09	eS-2	20	415	2	20	26	eS-1	20	415	6
7	10	eS-4	30	415	2	31	27	eS-4	30	455	6
26	11	eS-3	20	455	6	25	28	eS-2	20	455	6
28	12	eS-1	20	455	6	18	29	eS-3	20	415	6
29	13	eS-2	30	455	6	12	30	eS-1	20	455	2
30	14	eS-3	30	455	6	9	31	eS-2	20	455	2
17	15	eS-2	20	415	6	32	32	eS-1	30	455	6
15	16	eS-4	30	455	2						

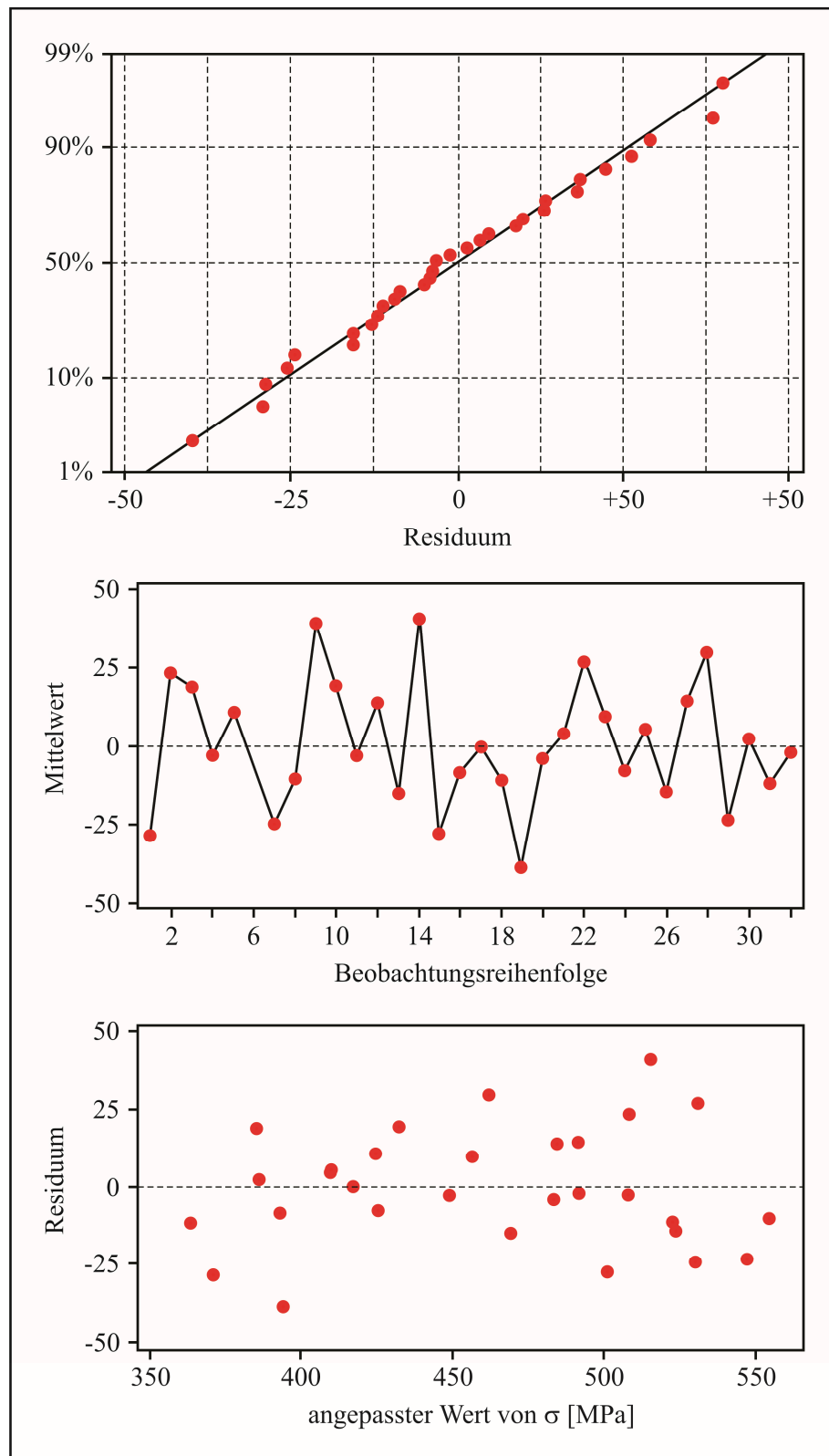
Anhang A4: Erstes Screening zum Sprühprozess (Ergebnisse Einzelversuche)

DRf	B [%]	σ_B [MPa]	$\sigma_{\sigma B}$	σ [MPa]	DRf	B [%]	σ_B [MPa]	$\sigma_{\sigma B}$	σ [MPa]
Start	57,3	498	104	80,8	17	42,7	385	39	87,5
01	60,4	454	54	32,9	18	95,1	582	144	136,6
02	58,6	517	59	162,9	19	60,7	360	111	35,3
03	87,8	413	90	88,5	20	88,6	434	69	121,4
04	74,2	462	156	102,9	21	56,6	470	68	87,6
05	76,6	427	111	102,6	22	95,8	590	157	179,7
06	58,0	521	87	-	23	78,3	529	88	119,7
07	91,6	579	118	127,4	24	60,0	469	91	84,5
08	87,6	561	125	155,6	25	48,1	434	103	89,3
09	55,6	438	93	118,9	26	86,3	530	90	133,5
10	84,5	495	108	115,5	27	77,2	431	103	144,1
11	77,1	477	93	136,4	28	67,8	402	54	142,9
12	58,9	475	97	140,0	29	99,3	544	62	137,9
13	53,4	401	83	102,4	30	55,0	409	64	72,3
14	72,9	435	159	184,6	31	60,6	392	50	45,0
15	88,4	552	125	107,5	32	63,5	399	63	128,0
16	70,4	434	62	65,3					

Anhang A5: Erstes Screening, Zielgröße Biegefestigkeit (Residuen-Analyse)



Anhang A6: Erstes Screening, Zielgröße Maximalwert mechanische Spannungen (Residuen-Analyse)



Anhang A7: Versuchsplan der Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke mit Standardreihenfolge (StRf) und randomisierter Durchlaufreihenfolge (DRf)

StRf	DRf	Salz	d [μm]	StRf	DRf	Salz	d [μm]
04	01	OSS-1	28	17	15	OSS -5	7
08	02	OSS -2	28	16	16	OSS -4	28
06	03	OSS -2	14	01	17	OSS -1	7
27	04	OSS -7	21	15	18	OSS -4	21
11	05	OSS -3	21	10	19	OSS -3	14
25	06	OSS -7	7	19	20	OSS -5	21
28	07	OSS -7	28	02	21	OSS -1	14
18	08	OSS -5	14	05	22	OSS -2	7
23	09	OSS -6	21	03	23	OSS -1	21
26	10	OSS -7	14	07	24	OSS -2	21
24	11	OSS -6	28	21	25	OSS -6	7
13	12	OSS -4	7	14	26	OSS -4	14
09	13	OSS -3	7	12	27	OSS -3	28
22	14	OSS -6	14	20	28	OSS -5	28

Anhang A8: Optimierung von Salzzusammensetzung und Schichtdicke (Ergebnisse Einzelversuche)

DRf	B [%]	σ_B [MPa]	$\sigma_{\sigma B}$	K_{OF}	σ [MPa]	DRf	B [%]	σ_B [MPa]	$\sigma_{\sigma B}$	K_{OF}	σ [MPa]
01	99,5	224,2	65,9	0,112	48,2	15	48,0	221,0	62,2	0,057	34,0
02	99,9	271,1	70,4	0,130	60,2	16	64,4	255,2	16,0	0,126	65,3
03	93,1	207,9	41,2	0,103	69,4	17	100,0	319,3	76,4	0,056	43,7
04	44,7	198,0	63,7	0,097	52,1	18	65,6	249,1	53,0	0,121	71,4
05	70,5	304,3	61,1	0,121	60,9	19	59,6	305,2	55,7	0,123	55,9
06	29,8	230,6	43,7	0,037	38,3	20	43,9	281,9	94,6	-	63,2
07	49,9	227,4	61,8	0,087	48,5	21	98,4	218,0	44,4	-	45,9
08	50,4	243,9	75,0	0,067	41,8	22	86,0	236,4	61,7	0,065	57,9
09	47,2	186,7	45,8	0,075	42,8	23	99,8	217,1	71,9	0,077	53,6
10	43,8	200,0	54,9	0,059	37,6	24	97,4	277,6	64,5	0,129	81,6
11	52,1	265,0	41,6	0,117	62,6	25	31,5	265,9	84,7	0,031	35,7
12	49,0	230,4	57,4	0,052	33,8	26	55,6	259,5	26,0	0,071	57,4
13	68,1	220,3	77,2	0,065	45,1	27	93,5	308,5	49,6	0,115	83,9
14	43,9	335,2	67,0	0,057	41,8	28	80,8	246,8	46,8	0,124	51,7

Danksagung

Ganz besonderen Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christian Rüssel für die Bereitstellung des zugrundeliegenden Projektes, für die vielen anregenden Diskussionen und nicht zuletzt für die gutachterlichen Tätigkeiten.

Des Weiteren danke ich herzlichst

- Frau Prof. Dr. Edda Rädlein für die Anfertigung des Zweitgutachtens,
- Herrn Dr. Matthias Müller und Herrn Dipl.-Chem. Thomas Kittel für die Möglichkeit zur Teilhabe an ihrem großen Erfahrungsschatz und die geduldige Beantwortung meiner zahlreichen Fragestellungen,
- Frau Gabriele Möller für die zahllosen Probenpräparationen, ohne die insbesondere die elektronen- und polarisationsmikroskopischen Messungen nicht möglich gewesen wären,
- den Mitarbeitern der Werkstatt des Otto-Schott-Institutes, Herrn Rainer Weiß und Herrn Lutz Preißer, für die Anfertigung des experimentellen Equipments und für die vielen Diskussionen über die technische Realisierbarkeit verschiedener Ideen, sowie
- Katrin, Christian und Stefan für den Aufbau freundschaftlicher Verhältnisse weit über die Grenzen des Instituts hinaus.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 07.07.2014

Marek Patschger